SOCIETÀ ITALIANA DI OTTICA E FOTONICA
Gruppo di lavoro in Colorimetria e Reflectoscopia

Atti di Colorimetria 2002

Atti dei convegni del 2001 e 2002
a cura di Andrea Raggi e Claudio Oleari

Società Italiana
di Ottica e Fotonica

Indice

Prefazione

Alcuni anni fa, precisamente nel 1995, nasceva in seno alla SIOF il Gruppo di Lavoro in Colorimetria e Reflectoscopia, con il precipuo scopo di promuovere e diffondere una cultura scientifica del colore nel nostro Paese, oltre che di rappresentare un luogo di incontro e di confronto per tutti coloro che, nella propria attività, affrontano i temi colorimetrici nei loro vari aspetti, sia teorici, sia applicativi. In questi pochi anni, grazie soprattutto all'entusiasmo ed alla dedizione del suo iniziatore, il Prof. Claudio Oleari, il Gruppo di Lavoro ha avviato un'attività ricca e fertile, concretizzatasi, tra l'altro, nell'appuntamento fisso dei Convegni annuali di Colorimetria, di volta in volta dedicati a specifiche tematiche di sicuro interesse per studiosi ed operatori coinvolti.

Nell'edizione di quest'anno, il Convegno, i cui atti sono raccolti nella prima parte di questo volume, è dedicato all'ampia e stimolante tematica del ruolo dell'informazione colorimetrica nell'ambito delle produzioni alimentari. Il principale intento è di riunire e porre a confronto alcune significative esperienze di ricerca e sperimentazione condotte in Italia sul tema della colorimetria in campo alimentare, evidenziando i limiti e le problematiche attuali, nonché i punti di forza e le prospettive di sviluppo dell'utilizzo dell'informazione colorimetrica nell'ambito dei sistemi di gestione e controllo della qualità dei prodotti agro-alimentari.

Come è noto, infatti, per molti prodotti dell'industria agro-alimentare l'aspetto cromatico costituisce una caratteristica qualitativa fondamentale, sia per il ruolo nell'influenzare le scelte del consumatore, sia perché rappresenta un immediato ed utile indicatore di altri parametri qualitativi di prodotto e di processo, ai quali risulta strettamente correlato. Seppure altri caratteri organolettici, quali il sapore e la consistenza di un prodotto alimentare, giochino un ruolo altrettanto decisivo nella soddisfazione del consumatore, è indubbio che l'aspetto di un alimento, di cui il colore rappresenta una componente essenziale, è uno dei pochi parametri che il consumatore riesce ad apprezzare ancor prima dell'acquisto e del consumo dell'alimento. Le caratteristiche cromatiche di ogni prodotto alimentare, infatti, sono normalmente considerate accettabili dal consumatore se rientrano in un determinato campo di variabilità, i cui valori e la cui ampiezza dipendono da parametri psico-fisici e socio-culturali; se tale condizione non è verificata è altamente probabile che il prodotto venga scartato a priori, senza che le ulteriori caratteristiche qualitative dello stesso vengano prese in considerazione e valutate. Inoltre, come è noto da tempo all'industria alimentare ed è stato confermato in sede sperimentale, l'aspetto cromatico di un alimento interagisce strettamente con la stessa percezione degli altri caratteri sensoriali, quali l'aroma ed il sapore.

In molti alimenti e bevande, comunque, il colore ha una forte valenza qualitativa intrinseca ed assume un ruolo in quanto tale e non necessariamente perché associato ad altri parametri qualitativi (si pensi, per citare un esempio fra tanti, al caso del vino).

In anni recenti, il ruolo dell'informazione colorimetrica nell'ambito dei processi di gestione e controllo della qualità dell'industria alimentare si è sempre più consolidato, anche a seguito degli avanzamenti delle basi teoriche della scienza colorimetrica, nonché della dinamica tecnologica che ha reso disponibili strumenti di misura sempre più affidabili, flessibili, veloci.
D'altro canto, proprio l'ampia diffusione di strumenti colorimetrici che, pur nel rispetto degli standard che negli anni sono stati definiti e formalizzati a livello internazionale, sono spesso dotati di caratteristiche tecniche e modalità operative differenti, richiama il problema della comparabilità e compatibilità interstrumentale che interessa questo ed altri settori produttivi. Proprio questa tematica è stata oggetto del Convegno di Colorimetria tenutosi lo scorso anno ed i cui atti sono pubblicati nella seconda parte di questo volume. Si tratta di un problema già affrontato in precedenza e comunque sempre attuale, anche perché tuttora irrisolto.
Infine, un'annotazione terminologica: come è già stato sottolineato in occasione dei precedenti Convegni, la terminologia colorimetrica italiana invalsa nella pratica risente spesso degli influssi della letteratura scientifico-tecnica anglosassone e si discosta dal glossario raccomandato nelle sedi ufficiali. In coerenza con le scelte effettuate in passato, anche in questa sede si è ritenuto opportuno non richiedere agli Autori la rettifica dei termini utilizzati impropriamente, laddove l'uso improprio non desse origine ad ambiguità ed incomprensioni.
Nel concludere queste note, vorrei cogliere l'occasione per ringraziare vivamente coloro che hanno fattivamente contribuito alla realizzazione di questo volume, a cominciare dagli Autori dei contributi qui pubblicati che hanno accettato di aderire a questa iniziativa, condividendo i risultati dello loro attività di studio e ricerca.
Un grazie particolare al Prof..Oleari, per il suo ruolo costante di guida e riferimento, e a Minolta Italia S.p.A., nella persona della Dott.ssa Raffaella Bisconti, il cui supporto è stato senza dubbio determinante nella realizzazione di questa pubblicazione.

Andrea Raggi
Coordinatore del Gruppo di Lavoro in
Colorimetria e reflectoscopia

Giugno 2002

La misura del colore nell'industria: l'influenza del vetro dei portacampioni sulla misura delle coordinate colorimetriche e delle differenze di colore

FRANCO GIAMMANCO
Via Martiri della Libertà, 53/a – Spinea (VE)

Riassunto

Spesso le misure del colore sono fatte ponendo una lastra di vetro tra i campioni da misurare e lo strumento di misura.
In questo modo la riflessione delle superfici della lastra e il suo colore possono falsare le misure, per cui il metodo di analisi dovrebbe prevedere il calcolo della riflettanza e delle coordinate di colore senza vetro da quelle misurate col vetro. Questo procedimento, estraneo al software di qualsiasi spettrofotometro, richiede tempi difficilmente compatibili con i controlli di routine dei laboratori di qualità dell'industria.
Si dimostra però che, per una coppia di campioni poco diversi, le differenze di colore possono essere espresse direttamente ed esclusivamente con le misure fatte con il vetro saltando tutta la parte di calcolo precedentemente citata. Le dE misurate in questo modo, tra campioni con il vetro, hanno valori compresi tra 0,79 e 0,96 volte le dE* degli stessi campioni misurate senza il vetro ma ciò non è di alcun disturbo pratico se anche le Specifiche dei prodotti sono state determinate nella stessa maniera.*
Ma, anche se è possibile trascurare l'effetto del vetro ai fini della misurazione delle differenze di colore tra un campione ed uno standard di riferimento, serve comunque conoscere le sue caratteristiche colorimetriche e fissarne i Valori e Tolleranze da rispettare per poter tenere sotto controllo la taratura degli strumenti di misura, l'invecchiamento degli standard di riferimento e l'accettabilità dei loro valori in caso di sostituzione.

1. Introduzione

La graduazione e la lottizzazione per colore di molti prodotti opachi, come ad esempio le fibre, le polveri e le farine, le granaglie, le gelatine, ecc., è fatta misurando i loro campioni rappresentativi attraverso una lastra di vetro montata su un portacampioni.
La lastra, contro la quale sono tenuti i provini, è usata per mantenere costante e riproducibile il loro aspetto fisico nel corso delle diverse misurazioni. Diversamente, la variabilità della loro voluminosità, resilienza e densità apparente potrebbe indurre una variabilità delle grandezze misurate indipendente dal colore ed incompatibile con le tolleranze d'accettazione.

Misurando feltrini di fibre tessili perfettamente dello stesso colore attraverso un'apertura circolare di 30 mm di diametro priva di vetro, si è visto, infatti, che si possono rilevare differenze anche oltre 0,4 punti dE* esclusivamente a causa dalla loro diversa resilienza e voluminosità.
Anche le lastre di vetro del portacampioni possono, però, essere causa di errori facilmente identificabili nella riflessione delle loro due superfici e nell'eventuale colorazione.
È allora importante, ogni volta che si debba misurare il colore attraverso un vetro, conoscere la sua influenza sulle misurazioni e stabilire i requisiti e le tolleranze ai quali esso deve corrispondere per garantire l'Accuratezza e Ripetibilità delle analisi del colore.

2. Influenza delle lastre di vetro sulle coordinate colorimetriche

Per quantificare l'influenza delle lastre di vetro sulle coordinate colorimetriche dei prodotti colorati sono stati misurati "con" e "senza" vetro quaranta campioni piani di colori rappresentativi di tutto lo spettro visibile.
Le misurazioni sono state fatte con uno spettrofotometro impostato per lavorare alle seguenti condizioni:

Illuminante	D65/10°
Geometria	d/8°
Specularità	Inclusa
Lunghezze d'onda	400 – 700 nm
Intervallo L. d'onda	10 nm
Risoluzione	3 nm

Tutti i valori colorimetrici sono stati calcolati automaticamente dal software dello stesso spettrofotometro.
La Ripetibilità media intralabolatorio del sistema di misura usato, validata con sei piastre ceramiche di differente colore, è migliore di 0,25 dE*.
Per lo studio proposto sono stati usati tre tipi di vetro diverso che, montati su una piastra bianca di taratura, hanno dato, rispetto alla stessa piastra senza vetro, le seguenti differenze di colore:

Tipo di vetro	dL*	da*	db*	dE*
Ottico neutro	- 0,25	- 0,02	0,13	0,30
Std per microscopia	-1,11	- 0,99	0,26	1,51
"Verde" da finestra	-1,45	-1,12	0,14	1,83

In figura 1 sono le curve di riflettanza della piastra bianca "con" e "senza" vetri.
In tabella 1 sono i valori delle coordinate colorimetriche dei quaranta campioni misurati "con" ognuno dei vetri e "senza" alcun vetro.
Da queste coordinate si sono calcolate, con i metodi di selezione stepwise all'indietro (backward), le equazioni di multiregressione tra tutte le L*a*b* "con" i vetri (variabili dipendenti) e tutte le L*a*b* "senza" vetri più le dL*, da*, db* apportate dai vetri sulla piastra bianca (variabili indipendenti).

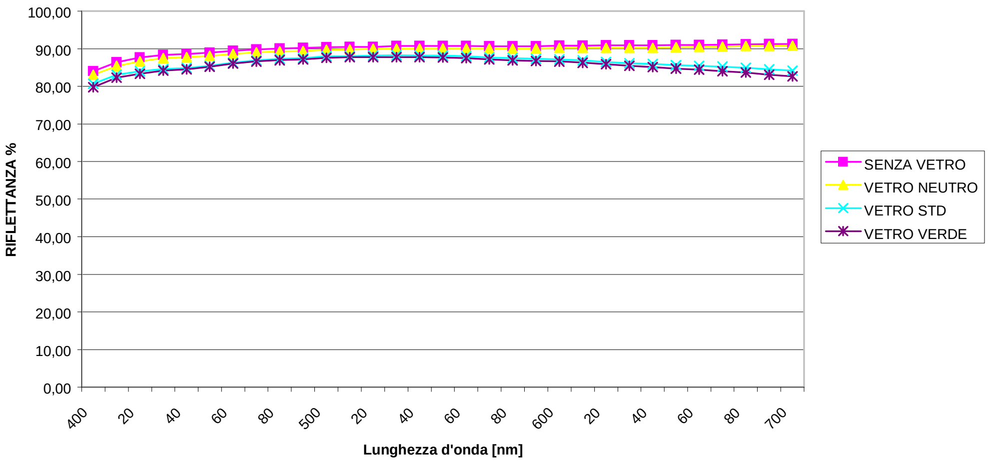


Fig. 1- Fattori di riflettanza spettrale p.bianca

Le regressioni significative sono:

L*con vetro = 0,798L*senza vetro + 16,5 (r = 0,994)
a*con vetro = 0,838a*senza vetro – 0,785 (r = 0,998)
b*con vetro = 0,826b*senza vetro – 0,448 (r = 0,995)

Si osserva che in nessuna di esse compaiono le variabili dL*, da* e db* come se le caratteristiche del vetro non influenzassero le misure fatte sui campioni col vetro stesso.

Pare tuttavia evidente che il colore del vetro debba influenzare in modo diverso la misura di campioni di colore simile al suo da quella di campioni di colore complementare, e che il comportamento sopra osservato debba essere imputato all'aver introdotto in un'unica regressione campioni di tutti i colori, anche complementari. Allora, per capire davvero l'effetto dei vetri sulle coordinate colorimetriche, si sono ricalcolate le precedenti regressioni stratificando per colore gli stessi dati di tabella 1.

Le equazioni risultate significative sono ora:

Colori	Equazione	
Blu	L*con = 0,824L*senza + 14,0	(r = 0,999)
Giallo	L*con = 0,945L*senza + 1,034dL* + 5,3	(r = 0,997)
Neutro	L*con = 0,793L*senza + 17,9	(r = 0,999)
Rosso	L*con = 0,808L*senza + 15,0	(r = 0,999)
Verde	L*con = 0,894L*senza + 8,4	(r = 0,998)
Blu	a*con = 0,883a*senza – 0,567	(r = 0,995)
Giallo	a*con = 0,955a*senza + 0,973da* + 0,557	(r = 0,997)
Neutro	a*con = 0,874a*senza + 0,671da* - 0,134	(r = 0,963)
Rosso	a*con = 0,817a*senza + 2,438da* + 1,045	(r = 0,988)

Verde	a*con = 0,845a*senza – 0,773	(r = 0,998)
Blu	b*con = 0,784b*senza – 1,148	(r = 0,990)
Giallo	b*con = 0,811b*senza + 2,849	(r = 0,998)
Neutro	b*con = 0,895b*senza + 6,754db* - 1,272	(r = 0,992)
Rosso	b*con = 0,762b*senza – 1,144	(r = 0,972)
Verde	b*con = 0,770b*senza + 0,844	(r = 0,998)

Da esse risulta che la conseguenza principale dell'utilizzo di una lastra di vetro consiste nell'aumentare la chiarezza L* di qualsiasi campione di qualsiasi colore che non sia già chiarissimo. Questo aumento, tanto più elevato quanto più bassa è la chiarezza iniziale del campione, è evidentemente dovuto alla riflessione "quasi bianca" delle due superfici del vetro. In sintesi, tutti i campioni colorati e non troppo chiari, misurati e osservati attraverso un vetro, appaiono più chiari e meno saturi di quando sono misurati e osservati senza vetro.
Dalle precedenti equazioni si vede anche che il tenue colore dei vetri influenza, quasi esclusivamente, le tinte neutre e quelle complementari al loro stesso colore.
L'analisi della struttura e dei coefficienti di regressione delle medesime equazioni fa pensare che l'impiego del vetro per misurare le piccole differenze di colore tra due campioni porti a valori indipendenti dal suo colore e più bassi di quelli misurabili senza vetro.

3. Influenza delle lastre di vetro sulle differenze di colore d'una coppia di campioni

Per confermare sperimentalmente l'effetto di appiattimento sopra previsto, sono state misurate senza vetro e con due tipi di vetro diverso le differenze di colore di ventidue coppie di campioni piani colorati.
Tutte le differenze sono riportate in tabella 2.
Da esse, stratificate per colore, si sono calcolate le equazioni di multiregressione tra tutte le differenze dL*, da*, db* e dE* misurate sulle coppie "con" i vetri (variabili dipendenti) e (variabili indipendenti) le stesse differenze misurate sulle coppie "senza" vetro più le dL*, da*, db* apportate dai vetri sulla piastra bianca. Di seguito sono riportate le equazioni significative per ogni colore e coordinata.

Colori	Equazione	
Blu	dL*con = 0,879dL*senza	(r = 0,999)
Giallo	dL*con = 1,049dL*senza	(r = 0,987)
Neutro	dL*con = 0,521dL*senza	(r = 0,832)
Rosso	dL*con = 0,803dL*senza	(r = 0,993)
Verde	dL*con = 0,886dL*senza	(r = 0,999)
Blu	da*con = 0,857da*senza	(r = 0,848)
Giallo	da*con = 0,941da*senza	(r = 0,986)

Neutro	da*con = 0,962da*senza	(r = 0,722)
Rosso	da*con = 1,018da*senza	(r = 0,975)
Verde	da*con = 0,915da*senza	(r = 0,998)
Blu	db*con = 0,939db*senza	(r = 0,982)
Giallo	db*con = 0,775db*senza	(r = 0,996)
Neutro	db*con = 0,784db*senza	(r = 0,989)
Rosso	db*con = 0,712db*senza	(r = 0,934)
Verde	db*con = 0,797db*senza	(r = 0,979)
Blu	dE*con = 0,894dE*senza	(r = 0,993)
Giallo	dE*con = 0,790dE*senza	(r = 0,994)
Neutro	dE*con = 0,760dE*senza	(r = 0,925)
Rosso	dE*con = 0,876dE*senza	(r = 0,958)
Verde	dE*con = 0,863dE*senza	(r = 0,994)

Si nota che in ciascuna di esse la procedura di selezione stepwise all’indietro ha eliminato le dL*, da* e db* del vetro sulla piastra bianca cosicché le differenze di colore misurate col vetro sono solo e sempre comprese tra 0,76 e 0,89 volte le stesse differenze misurate senza vetro.
Nella pratica dei controlli qualità questo appiattimento delle differenze di colore è trascurabile se i corrispondenti intervalli di accettabilità (Tolleranze o Specifiche dei prodotti) sono stati definiti correlando i valori strumentali misurati col vetro con le osservazioni visive fatte, ovviamente, senza vetro.
Nonostante ciò, è necessario conoscere le caratteristiche dei vetri e fissarne le tolleranze perché, come si è visto, essi influenzano, in modo più o meno evidente, i valori assoluti delle coordinate colorimetriche degli standard di riferimento.

4. Caratteristiche e tolleranze delle lastre di vetro dei portacampioni

Il controllo della produzione consiste nel confrontare i suoi campioni rappresentativi con uno standard di riferimento. Normalmente il produttore concorda col cliente lo standard di ogni prodotto.
Questo standard fisico primario, anche se conservato con la massima cura, è soggetto a degradarsi nel tempo sia come conseguenza del suo continuo utilizzo sia per sua instabilità termica, chimica, alla luce, ecc. Perciò, ad un certo momento, esso dovrà essere sostituito con un suo replicato.
Allo standard fisico, che per il laboratorio è il Materiale di Riferimento Certificato (MRC), corrisponde sempre uno standard numerico costituito dalla curva di riflettanza spettrale e dalle coordinate colorimetriche dello standard fisico primario. Questi Valori numerici, come qualsiasi proprietà di qualsiasi MRC, sono completati dalle relative Tolleranze.
Periodicamente lo standard fisico è misurato, in condizione di taratura della strumentazione usata, e confrontato con lo standard numerico per verificare la

conservazione delle sue caratteristiche. Quando i Valori misurati escono dall'intervallo di Tolleranze ammesso, lo standard fisico è sostituito con uno nuovo avente Valori interni all'intervallo delle stesse Tolleranze.

Normalmente è ammessa, per qualsiasi misurazione dello standard fisico rispetto ai Valori numerici del primario, la Tolleranza dE* = 0,25 misurata con strumenti che abbiano ripetibilità intralaboratorio migliore o eguale a dE* = 0,25.

Affinché non siano attribuiti allo standard fisico scostamenti dalle Tolleranze derivanti dall'impiego di vetri differenti da quelli usati per le precedenti misure, occorre che le lastre di vetro siano sempre sotto controllo come qualsiasi altra componente della strumentazione usata. Cioè, per produrre nel tempo misure confrontabili, occorre mantenere costante l'effetto del colore del vetro e quindi bisogna definirne i Valori e le Tolleranze da rispettare.

Un modo per definire i Valori del colore del vetro consiste nel misurarne le coordinate colorimetriche quando è montato su una piastra bianca oppure le differenze di colore da esso apportate sulla stessa piastra.

Come esempio si riportano i Valori del vetro che è stato chiamato "vetro STD" a confronto con quelli della sola Piastra Bianca:

	L*	a*	b*	dL*	da*	db*
Piastra Bianca tq	96,22	-0,33	1,14	0,00	0,00	0,00
P.Bianca + vetro Std	95,11	-1,32	1,40	-1.11	-0,99	0,26

Se si assume dE* = 0,25 come massima differenza di colore accettabile tra uno standard misurato con un vetro e lo stesso standard misurato con un altro vetro, è facile calcolare le Tolleranze dei Valori dei vetri nel modo seguente:

$$dE^* = 0,25 = ((dL^*)^2 + (da^*)^2 + (dE^*)^2)^{0,5}$$

Se ogni coordinata contribuisce con 1/3 di questa differenza totale, le differenze massime ammesse tra uno standard misurato con un vetro e lo stesso standard misurato con un altro vetro sono:

$$dL^* = da^* = db^* = 0,14$$

Facendo allora corrispondere ad ogni differenza di coordinata di colore la differenza tra la regressione "con" e "senza" vetro per un primo vetro meno la regressione "con" e "senza" vetro per un secondo vetro, risultano le differenze massime ammesse tra un vetro ed un altro vetro, ossia le Tolleranze dei Valori del vetro montato sulla piastra bianca:

dL* = +/- 0,14 = 1,034dL*tra i vetri e dL*tra i vetri = +/- 0,14
da* = +/- 0,14 = 2,438da*tra i vetri e da*tra i vetri = +/- 0,06
db* = +/- 0,14 = 6,754db*tra i vetri e db*tra i vetri = +/- 0,02

Con queste Tolleranze il "vetro STD", misurato sulla piastra bianca, è quindi completamente caratterizzato dai seguenti intervalli di accettabilità:

L* = 94,97 ÷ 95,25 dL* = - 0,97 ÷ - 1,25
a* = - 1,38 ÷ - 1,26 da* = - 0,97 ÷ - 1,05
b* = 1,38 ÷ 1,42 db* = 0,24 ÷ 0,28

e può essere sostituito da un altro qualsiasi vetro che abbia Valori interni ad essi. Nella tabella seguente solo il "vetro STD2" può sostituire il "vetro STD1".

Tipo di vetro	dL*	da*	db*	dE*
Ottico neutro	-0,25	- 0,02	0,13	0,30
“vetro STD1”	-1,11	- 0,99	0,26	1,51
“vetro STD2”	-1,23	- 1,02	0,25	1,61
“Verde” da finestra	-1,45	-1,12	0,14	1,83

5. Correzione delle curve di riflettanza spettrale misurate col vetro

Si è visto finora quali sono i problemi derivanti dall’uso di una lastra di vetro tra il campione e lo strumento di misura e si è dato per scontato che un laboratorio di controllo della qualità esprima le differenze di colore direttamente con il vetro ogni volta che le misure sono state fatte con il vetro. Questa è oggettivamente la procedura più economica, in termini di tempo di misurazione e di calcolo, anche se non è la più precisa dal punto di vista teorico.

Soluzioni più corrette si possono avere calcolando, dai valori di riflettanza spettrale d’ogni campione misurato con il vetro, i corrispondenti valori misurati senza vetro una volta che siano note la riflettanza spettrale del vetro e le equazioni necessarie per questo tipo di calcolo.

Per disporre delle equazioni di calcolo occorre misurare con diversi vetri una serie di campioni di colori rappresentativi di tutto lo spettro visibile e correlare le loro riflettanze, ogni 10 nm tra 400 e 700 nm, con l’interazione tra le riflettanze misurate senza vetro e le riflettanze del vetro sulla piastra bianca in modo che sia:

R(λ)con vetro = f(R(λ)senza vetro * R(λ)del vetro/100)

In tabella 3 sono riportate le riflettanze a 410, 550 e 690 nm di una serie di piastre ceramiche misurate con i vetri finora usati, di seguito sono riportate le equazioni calcolate per l’intero spettro del visibile. Esse hanno un’ottima significatività e coefficiente di correlazione almeno eguale a 0,99:

Lunghezza d’onda	Equazione
400 nm	R%con = 1,073(R%senza * R%del/100) +7,23
410 nm	R%con = 1,055(R%senza * R%del/100) +6,54
420 nm	R%con = 1,040(R%senza * R%del/100) +6,55
430 nm	R%con = 1,032(R%senza * R%del/100) +6,54
440 nm	R%con = 1,029(R%senza * R%del/100) +6,54
450 nm	R%con = 1,025(R%senza * R%del/100) +6,58
460 nm	R%con = 1,019(R%senza * R%del/100) +6,66
470 nm	R%con = 1,014(R%senza * R%del/100) +6,72
480 nm	R%con = 1,010(R%senza * R%del/100) +6,78
490 nm	R%con = 1,008(R%senza * R%del/100) +6,80
500 nm	R%con = 1,006(R%senza * R%del/100) +6,83
510 nm	R%con = 1,005(R%senza * R%del/100) +6,83
520 nm	R%con = 1,005(R%senza * R%del/100) +6,78
530 nm	R%con = 1,005(R%senza * R%del/100) +6,75
540 nm	R%con = 1,006(R%senza * R%del/100) +6,67

550 nm	R%con = 1,007(R%senza * R%del/100) +6,61
560 nm	R%con = 1,007(R%senza * R%del/100) +6,57
570 nm	R%con = 1,007(R%senza * R%del/100) +6,57
580 nm	R%con = 1,011(R%senza * R%del/100) +6,41
590 nm	R%con = 1,012(R%senza * R%del/100) +6,29
600 nm	R%con = 1,012(R%senza * R%del/100) +6,20
610 nm	R%con = 1,013(R%senza * R%del/100) +6,09
620 nm	R%con = 1,014(R%senza * R%del/100) +6,03
630 nm	R%con = 1,015(R%senza * R%del/100) +5,96
640 nm	R%con = 1,016(R%senza * R%del/100) +5,86
650 nm	R%con = 1,015(R%senza * R%del/100) +5,84
660 nm	R%con = 1,015(R%senza * R%del/100) +5,76
670 nm	R%con = 1,014(R%senza * R%del/100) +5,74
680 nm	R%con = 1,012(R%senza * R%del/100) +5,76
690 nm	R%con = 1,012(R%senza * R%del/100) +5,74
700 nm	R%con = 1,010(R%senza * R%del/100) +5,80

Per verificare quali risultati si possono ottenere con questa procedura “più corretta” si sono usate le ultime equazioni per calcolare la riflettanza “senza vetro” dei campioni blu2 e blu3 dopo averne misurato la riflettanza “con il vetro STD”. Nelle figure 2 e 3 sono le curve di riflettanza spettrale a confronto.

Dalle riflettanze “senza vetro” calcolate si sono calcolate le coordinate colorimetriche e le differenze di colore che i due campioni dovrebbero avere “senza vetro”. Queste sono riportate di seguito a confronto con quelle ottenute con la precedente procedura “più rapida” e con quelle realmente misurate senza vetro:

Campioni		Senza vetro	Con vetro STD	Ricalc. senza vetro
Blu2	L*	82,13	81,57	81,79
	a*	-11,94	-11,89	-12,39
	b*	- 9,33	- 8,48	- 9,86
Blu3	L*d	82,99	82,46	82,79
	a*	-11,74	-11,81	-12,27
	b*	- 9,31	- 8,46	- 9,82
Blu2-Blu3	dL*	- 0,86	- 0,89	- 1,00
	da*	- 0,20	- 0,08	- 0,12
	db*	- 0,02	- 0,02	- 0,04
	dE*	0,88	0,89	1,01
	delE	0,35	0,33	0,37

Si vede che le differenze di colore, determinate con procedure diverse, differiscono, tra loro, meno della Ripetibilità strumentale intralaboratorio. Pertanto il metodo normalmente usato in laboratorio, se applicato correttamente con strumentazione in perfetto controllo di taratura, dà risultati soddisfacenti per un buon controllo della qualità in tempi industrialmente accettabili.

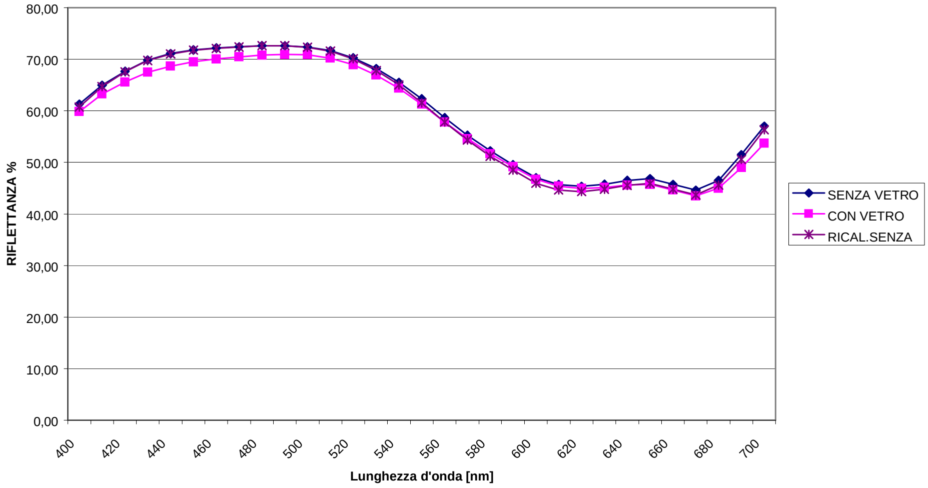


Fig. 2 - Fattori di riflettanza spettrale blu2

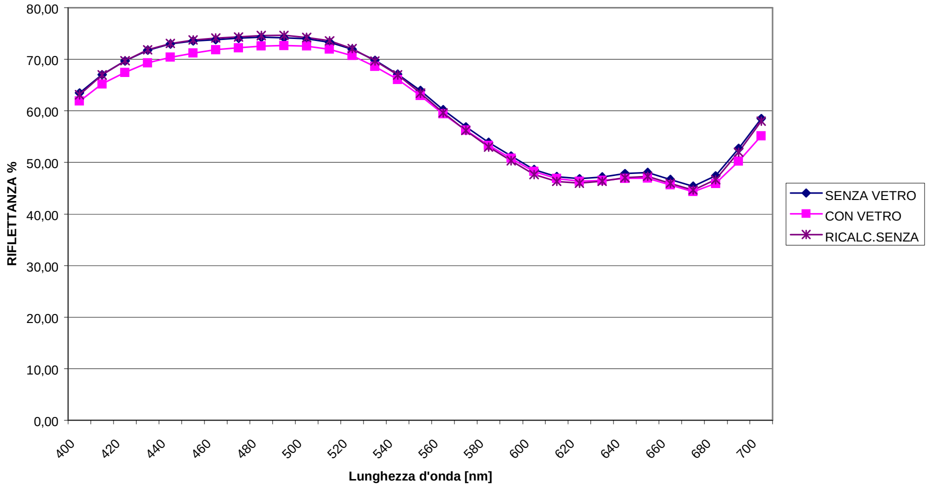


Fig. 3 - Fattori di riflettanza spettrale blu3

Tabella 1 - Influenza delle finestre di vetro sulle coordinate colorimetriche

Vetri	Campioni colorati	Coordinate colorimetriche con vetro			Coordinate colorimetriche senza vetro			P.B.con v. - P.B.senza v.		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	dL*	da*	db*
Neutro	Blu c	45,23	-2,65	-12,18	38,29	-4,18	-17,18	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 6	51,54	1,80	-37,36	45,78	2,63	-45,32	-0,25	-0,02	0,13
	Blu b	65,00	-17,79	-24,09	62,21	-21,33	-26,25	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 4	73,19	-27,14	-15,68	72,17	-30,20	-17,06	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 5	73,25	-27,61	-15,55	72,29	-30,60	-16,86	-0,25	-0,02	0,13
	Blu p	77,84	-10,21	-10,64	77,34	-11,08	-11,37	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 7	77,91	-14,30	-11,43	77,48	-15,30	-12,15	-0,25	-0,02	0,13
	Blu a	82,29	-6,66	-4,78	81,93	-7,11	-5,75	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 2	82,22	-11,40	-8,94	82,13	-11,94	-9,33	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 3	83,12	-11,29	-8,96	82,99	-11,74	-9,31	-0,25	-0,02	0,13
	Blu 1	84,02	-19,84	-8,14	83,82	-20,40	-8,52	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo 4	82,56	6,09	39,01	82,28	5,93	44,33	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo a	84,15	-0,97	58,21	83,64	-2,04	70,35	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo 3	86,40	3,28	57,91	86,37	2,34	67,44	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo 1	87,13	3,76	30,60	86,48	3,41	34,44	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo p	87,12	-3,41	25,66	87,20	-3,90	27,70	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo 2	89,85	-2,74	54,47	89,71	-3,42	60,78	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo b	91,28	4,79	15,86	91,25	4,72	16,21	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro c	38,71	-0,51	-1,84	25,61	0,01	-0,36	-0,25	-0,02	0,13
	Nero p	40,14	-0,66	-1,66	27,73	-0,40	-0,31	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro b	52,47	-0,40	-1,47	47,01	-0,16	-0,84	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro 1	84,49	-0,04	2,00	84,46	0,02	2,12	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro 2	84,77	0,51	0,47	84,71	0,59	0,46	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro 3	84,41	-0,17	-1,30	85,51	0,15	-1,68	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro a	95,13	3,51	-13,30	95,17	3,67	-14,10	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro p	95,97	-0,34	1,27	96,22	-0,32	1,14	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso p	47,60	16,53	1,65	40,09	24,21	4,24	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso 2	52,77	40,84	20,07	46,85	51,28	32,51	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso 3	56,19	49,69	21,75	51,12	60,30	31,99	-0,25	-0,02	0,13

Segue Tabella 1

Vetri	Campioni colorati	Coordinate colorimetriche con vetro			Coordinate colorimetriche senza vetro			P.B.con v. - P.B.senza v.		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	dL*	da*	db*
	Rosso 1	56,39	50,04	23,47	51,26	60,09	34,39	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso b	58,46	43,22	14,32	54,51	51,67	19,42	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso 4	60,18	50,34	22,70	56,02	58,07	29,96	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso a	83,62	19,07	5,47	83,28	19,60	5,50	-0,25	-0,02	0,13
	Arancio 1	69,29	29,82	28,88	67,62	33,89	35,98	-0,25	-0,02	0,13
	Arancio 2	69,34	29,89	29,03	67,72	33,67	35,75	-0,25	-0,02	0,13
	Verde a	67,50	-37,60	7,58	66,86	-44,71	8,62	-0,25	-0,02	0,13
	Verde 1	69,37	-32,48	35,31	67,90	-37,89	45,60	-0,25	-0,02	0,13
	Verde 2	71,46	-27,39	34,96	70,37	-31,25	43,89	-0,25	-0,02	0,13
	Verde 3	78,00	-51,78	28,78	77,41	-58,33	33,56	-0,25	-0,02	0,13
	Verde p	79,01	-8,16	3,44	78,74	-8,82	3,85	-0,25	-0,02	0,13
STD	Blu c	46,89	-2,90	-11,12	38,29	-4,18	-17,18	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 6	52,16	1,60	-35,17	45,78	2,63	-45,32	-1,11	-0,99	0,26
	Blu b	64,24	-17,72	-22,00	62,21	-21,33	-26,25	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 4	72,85	-26,80	-14,80	72,17	-30,20	-17,06	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 5	72,88	-27,27	-14,69	72,29	-30,60	-16,86	-1,11	-0,99	0,26
	Blu p	77,33	-10,63	-10,10	77,34	-11,08	-11,37	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 7	77,38	-14,65	-10,64	77,48	-15,30	-12,15	-1,11	-0,99	0,26
	Blu a	81,37	-7,48	-5,01	81,93	-7,11	-5,75	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 2	81,57	-11,89	-8,48	82,13	-11,94	-9,33	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 3	82,46	-11,81	-8,46	82,99	-11,74	-9,31	-1,11	-0,99	0,26
	Blu 1	83,41	-20,23	-7,59	83,82	-20,40	-8,52	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo 4	81,87	5,13	38,47	82,28	5,93	44,33	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo a	83,11	-1,99	57,56	83,64	-2,04	70,35	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo 3	85,57	2,34	56,75	86,37	2,34	67,44	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo 1	86,22	2,81	30,82	86,48	3,41	34,44	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo p	86,34	-4,28	25,27	87,20	-3,90	27,70	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo 2	88,97	-3,72	53,50	89,71	-3,42	60,78	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo b	90,23	3,75	15,73	91,25	4,72	16,21	-1,11	-0,99	0,26

Segue Tabella 1

Vetri	Campioni colorati	Coordinate colorimetriche con vetro			Coordinate colorimetriche senza vetro			P.B.con v. - P.B.senza v.		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	dL*	da*	db*
	Neutro c	40,05	-0,29	-0,02	25,61	0,01	-0,36	-1,11	-0,99	0,26
	Nero p	41,53	-0,49	-0,01	27,73	-0,40	-0,31	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro b	52,79	-0,60	-0,49	47,01	-0,16	-0,84	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro 1	83,74	-0,86	2,22	84,46	0,02	2,12	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro 2	84,01	-0,32	0,78	84,71	0,59	0,46	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro 3	84,20	-1,08	-0,46	85,51	0,15	-1,68	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro a	94,08	1,99	-11,73	95,17	3,67	-14,10	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro p	95,11	-1,31	1,40	96,22	-0,32	1,14	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso p	48,29	15,30	2,67	40,09	24,21	4,24	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso 2	53,02	38,27	19,94	46,85	51,28	32,51	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso 3	56,24	47,08	21,54	51,12	60,30	31,99	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso 1	56,61	47,50	23,07	51,26	60,09	34,39	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso b	58,31	41,02	14,52	54,51	51,67	19,42	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso 4	60,02	47,89	22,48	56,02	58,07	29,96	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso a	82,75	17,67	5,53	83,28	19,60	5,50	-1,11	-0,99	0,26
	Arancio 1	68,93	28,26	28,46	67,62	33,89	35,98	-1,11	-0,99	0,26
	Arancio 2	68,99	28,23	28,61	67,72	33,67	35,75	-1,11	-0,99	0,26
	Verde a	68,28	-37,31	7,61	66,86	-44,71	8,62	-1,11	-0,99	0,26
	Verde 1	69,17	-31,76	34,95	67,90	-37,89	45,60	-1,11	-0,99	0,26
	Verde 2	71,06	-26,98	34,56	70,37	-31,25	43,89	-1,11	-0,99	0,26
	Verde 3	77,52	-50,62	26,61	77,41	-58,33	33,56	-1,11	-0,99	0,26
	Verde p	78,47	-8,75	3,70	78,74	-8,82	3,85	-1,11	-0,99	0,26
Verde	Neutro p	94,77	-1,45	1,28	96,24	-0,34	1,14	-1,47	-1,11	0,14
	Blu p	77,16	-10,69	-10,35	77,40	-11,06	-11,40	-1,47	-1,11	0,14
	Giallo p	86,15	-4,40	25,10	87,18	-3,91	27,70	-1,47	-1,11	0,14
	Nero p	50,92	-0,29	-0,06	27,72	-0,37	-0,33	-1,47	-1,11	0,14
	Rosso p	47,89	15,51	-2,65	40,09	24,03	4,14	-1,47	-1,11	0,14
	Verde p	78,30	-8,84	3,51	78,73	-8,78	3,86	-1,47	-1,11	0,14

Tabella 2 - Influenza delle finestre di vetro sulle differenze di colore

Vetri	Coppia di colori	Differenze colorimetriche con vetro					Differenze colorimetriche senza vetro					P.B.con v. - P.B.senza v.		
		dL*	da*	db*	dE*	dEcmc	dL*	da*	db*	dE*	dEcmc	dL*	da*	db*
Neutro	Blu4-Blu5	-0,06	0,47	-0,13	0,49	0,28	-0,12	0,40	-0,20	0,47	0,26	-0,25	-0,02	0,13
	Blu2-Blu3	-0,90	-0,11	0,02	0,91	0,34	-0,86	-0,20	-0,02	0,88	0,35	-0,25	-0,02	0,13
	Blu7-Blu p	0,07	-4,09	-0,79	4,17	3,26	0,14	-4,22	-0,78	4,29	3,18	-0,25	-0,02	0,13
	Blu2-Blu a	-0,07	-4,74	-4,16	6,31	5,69	0,20	-4,83	-3,58	6,02	5,19	-0,25	-0,02	0,13
	Blu1-Blu3	0,09	-8,55	0,82	8,64	6,85	0,83	0,20	0,02	8,73	6,81	-0,25	-0,02	0,13
	Blu7-Blu5	4,66	13,31	4,12	14,70	7,17	5,19	15,30	4,71	16,83	7,86	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo3-Giallo2	-3,45	6,02	3,44	7,74	4,12	-3,34	5,76	6,66	9,42	4,32	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo4-Giallo1	-4,57	2,33	8,41	9,85	4,66	-4,20	2,52	9,89	11,04	5,05	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo4-Giallo a	-1,59	7,06	-19,20	20,52	7,93	-1,36	7,92	-26,02	27,25	10,06	-0,25	-0,02	0,13
	Giallo1-Giallo3	0,73	0,48	-27,31	27,32	10,01	0,11	1,07	-33,00	33,02	11,55	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro2-Neutro1	0,28	0,55	-1,55	1,65	2,16	0,25	0,57	-1,66	1,77	2,32	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro c-Neutro p	-1,43	0,15	-0,18	1,45	0,81	-2,12	0,41	-0,05	2,16	0,08	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro2-Neutro3	0,36	0,68	1,77	1,93	2,67	-0,80	0,44	2,14	2,33	3,04	-0,25	-0,02	0,13
	Neutro3-Neutro1	-0,08	-0,13	-3,30	3,30	4,49	1,05	0,13	-3,80	3,94	5,17	-0,25	-0,02	0,13
	Arancio2-Arancio1	0,05	0,07	0,15	0,18	0,09	0,10	-0,22	-0,23	0,33	0,13	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso3-Rosso1	-0,20	-0,35	-1,72	1,77	1,03	-0,14	0,21	-2,40	2,42	1,45	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso4-Rosso1	3,79	0,30	-0,77	3,87	1,72	4,76	-2,02	-4,33	6,80	3,14	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso2-Rosso1	-3,62	-9,20	-3,40	10,46	4,01	-4,41	-8,81	-1,88	10,04	3,98	-0,25	-0,02	0,13
	Rosso4-Rosso b	1,72	7,12	8,38	11,13	5,26	1,51	6,43	10,54	12,42	5,16	-0,25	-0,02	0,13
	Verde2-Verde1	2,09	5,09	-0,35	5,52	2,53	2,47	6,64	-1,71	7,29	2,99	-0,25	-0,02	0,13
	Verde p-Blup	1,17	2,05	14,08	14,28	13,19	1,40	2,25	15,22	15,45	13,73	-0,25	-0,02	0,13
	Verde3-Verde1	8,63	-19,30	-6,53	22,13	10,59	9,51	-20,44	-12,04	25,56	11,82	-0,25	-0,02	0,13
STD	Blu4-Blu5	-0,03	0,47	-0,11	0,49	0,28	-0,12	0,40	-0,20	0,47	0,26	-1,11	-0,99	0,26
	Blu2-Blu3	-0,89	-0,08	-0,02	0,89	0,33	-0,86	-0,20	-0,02	0,88	0,35	-1,11	-0,99	0,26
	Blu7-Blu p	0,05	-4,02	-0,54	4,06	3,48	0,14	-4,22	-0,78	4,29	3,18	-1,11	-0,99	0,26
	Blu2-Blu a	0,20	-4,41	-3,47	5,62	4,88	0,20	-4,83	-3,58	6,02	5,19	-1,11	-0,99	0,26
	Blu1-Blu3	0,95	-8,42	0,87	8,51	6,65	0,83	0,20	0,02	8,73	6,81	-1,11	-0,99	0,26
	Blu7-Blu5	4,50	12,62	4,05	14,00	6,85	5,19	15,30	4,71	16,83	7,86	-1,11	-0,99	0,26

Segue Tabella 2

Vetri	Coppia di colori	Differenze colorimetriche con vetro					Differenze colorimetriche senza vetro					P.B.con v. - P.B.senza v.		
		dL*	da*	db*	dE*	dEcmc	dL*	da*	db*	dE*	dEcmc	dL*	da*	db*
	Giallo3-Giallo2	-3,40	6,06	3,25	7,68	4,13	-3,34	5,76	6,66	9,42	4,32	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo4-Giallo1	-4,35	2,32	7,65	9,10	4,34	-4,20	2,52	9,89	11,04	5,05	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo4-Giallo a	-1,24	7,12	-19,09	20,41	9,17	-1,36	7,92	-26,02	27,25	10,06	-1,11	-0,99	0,26
	Giallo1-Giallo3	0,65	0,47	-25,93	25,94	9,63	0,11	1,07	-33,00	33,02	11,55	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro2-Neutro1	0,27	0,54	-1,44	1,57	1,97	0,25	0,57	-1,66	1,77	2,32	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro c-Neutro p	-1,48	0,20	-0,01	1,49	0,81	-2,12	0,41	-0,05	2,16	0,08	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro2-Neutro3	-0,19	0,76	1,24	1,47	2,07	-0,80	0,44	2,14	2,33	3,04	-1,11	-0,99	0,26
	Neutro3-Neutro1	0,46	-0,22	-2,68	2,73	3,54	1,05	0,13	-3,80	3,94	5,17	-1,11	-0,99	0,26
	Arancio2-Arancio1	0,06	-0,03	0,15	0,17	0,14	0,10	-0,22	-0,23	0,33	0,13	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso3-Rosso1	-0,37	-0,42	-1,53	1,64	0,93	-0,14	0,21	-2,40	2,42	1,45	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso4-Rosso1	3,41	0,39	-0,59	3,49	1,55	4,76	-2,02	-4,33	6,80	3,14	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso2-Rosso1	-3,59	-9,23	-3,13	10,38	4,09	-4,41	-8,81	-1,88	10,04	3,98	-1,11	-0,99	0,26
	Rosso4-Rosso b	1,71	6,87	7,96	10,65	5,41	1,51	6,43	10,54	12,42	5,16	-1,11	-0,99	0,26
	Verde2-Verde1	1,89	4,78	-0,39	5,16	2,38	2,47	6,64	-1,71	7,29	2,99	-1,11	-0,99	0,26
	Verde p-Blup	1,14	1,88	13,80	13,97	12,88	1,40	2,25	15,22	15,45	13,73	-1,11	-0,99	0,26
	Verde3-Verde1	8,35	-18,86	-8,34	21,58	10,41	9,51	-20,44	-12,04	25,56	11,82	-1,11	-0,99	0,26

Tabella 3 - Riflettanze delle piastre colorate con i vetri e senza vetro, dei vetri sulla pistra bianca e loro interazione

Vetri	Piastra ceramica	RIFLETTANZE % (410 nm)				RIFLETTANZE % (550 nm				RIFLETTANZE % (690 nm)			
		Con vetro	Senza vetro	Vetro su P.B.	ITERAZ %	Con vetro	Senza vetro	Vetro su P.B.	ITERAZ %	Con vetro	Senza vetro	Vetro su P.B.	ITERAZ %
Neutro	Bianca	85,42	86,41	85,42	73,81	90,08	90,72	90,08	81,72	90,71	91,22	90,71	82,75
	Blu	54,01	53,43	85,42	45,64	52,97	52,28	90,08	47,09	43,27	42,05	90,71	38,14
	Gialla	30,53	27,27	85,42	23,29	73,33	73,55	90,08	66,25	77,62	77,94	90,71	70,70
	Nera	12,05	5,47	85,42	4,67	11,44	5,43	90,08	4,89	10,90	5,69	90,71	5,16
	Rossa	17,71	12,16	85,42	10,39	13,98	8,45	90,08	7,61	49,25	48,53	90,71	44,02
	Verde	46,39	45,12	85,42	38,54	56,00	55,59	90,08	50,08	51,62	51,11	90,71	46,36
STD	Bianca	83,07	86,41	83,07	71,78	88,19	90,72	88,19	80,01	84,56	91,22	84,56	77,14
	Blu	52,65	53,43	83,07	44,38	52,14	52,28	88,19	46,11	41,26	42,05	84,56	35,56
	Gialla	30,03	27,27	83,07	22,65	71,80	73,55	88,19	64,86	72,48	77,94	84,56	65,91
	Nera	12,07	5,47	83,07	4,54	12,20	5,43	88,19	4,79	12,04	5,69	84,56	4,81
	Rossa	17,54	12,16	83,07	10,10	14,66	8,45	88,19	7,45	46,83	48,53	84,56	41,04
	Verde	45,22	45,12	83,07	37,48	55,01	55,59	88,19	49,02	48,75	51,11	84,56	43,22
VERDE	Bianca	82,32	86,41	82,32	71,13	87,66	90,72	87,66	79,53	83,07	91,22	83,07	75,78
	Blu	52,46	53,43	82,32	43,98	51,92	52,28	87,66	45,83	40,59	42,05	83,07	34,93
	Gialla	29,85	27,27	82,32	22,45	71,54	73,55	87,66	64,47	71,40	77,94	83,07	64,74
	Nera	11,90	5,47	82,32	4,50	11,90	5,43	87,66	4,76	11,71	5,69	83,07	4,73
	Rossa	17,40	12,16	82,32	10,01	14,42	8,45	87,66	7,41	46,14	48,53	83,07	40,31
	Verde	45,08	45,12	82,32	37,14	54,89	55,59	87,66	48,73	48,09	51,11	83,07	42,46
STD2	Bianca	83,46	86,41	83,46	72,12	88,53	90,72	88,53	80,31	84,88	91,22	84,88	77,43
	Blu	52,81	53,43	83,46	44,59	52,26	52,28	88,53	46,28	41,31	42,05	84,88	35,69
	Gialla	30,12	27,27	83,46	22,76	71,96	73,55	88,53	65,11	72,70	77,94	84,88	66,16
	Nera	12,23	5,47	83,46	4,57	12,30	5,43	88,53	4,81	12,08	5,69	84,88	4,83
	Rossa	17,68	12,16	83,46	10,15	14,74	8,45	88,53	7,48	46,97	48,53	84,88	41,19
	Verde	45,44	45,12	83,46	37,66	55,25	55,59	88,53	49,21	48,93	51,11	84,88	43,38

Tabella 4 - Ricalcolo delle riflettanze % senza vetro da quelle con il vetro e del vetro

L.d'onda	blu2	vetro std	equazione		blu2	blu2	blu3	vetro std	equazione		blu3	blu3
nm	con v.std	su p.b	pendenza	intercetta	ric.senza	senza	con v.std	su p.b	pendenza	intercetta	ric.senza	senza
400	59,83	80,72	1,07	7,23	60,73	61,31	61,90	80,72	1,07	7,23	63,12	63,44
410	63,22	83,07	1,06	6,54	64,67	64,96	65,21	83,07	1,06	6,54	66,95	66,98
420	65,58	84,02	1,04	6,55	67,55	67,66	67,46	84,02	1,04	6,55	69,71	69,66
430	67,48	84,66	1,03	6,54	69,75	69,82	69,32	84,66	1,03	6,54	71,86	71,75
440	68,62	84,93	1,03	6,54	71,04	71,10	70,40	84,93	1,03	6,54	73,07	72,94
450	69,48	85,49	1,03	6,58	71,78	71,79	71,20	85,49	1,03	6,58	73,74	73,54
460	70,06	86,31	1,02	6,66	72,09	72,19	71,83	86,31	1,02	6,66	74,10	73,81
470	70,47	86,89	1,01	6,72	72,36	72,40	72,22	86,89	1,01	6,72	74,34	74,07
480	70,81	87,29	1,01	6,78	72,63	72,61	72,56	87,29	1,01	6,78	74,61	74,27
490	70,91	87,56	1,01	6,80	72,64	72,60	72,67	87,56	1,01	6,80	74,63	74,17
500	70,86	88,01	1,01	6,83	72,32	72,36	72,54	88,01	1,01	6,83	74,22	74,01
510	70,20	88,07	1,01	6,83	71,60	71,65	71,97	88,07	1,01	6,83	73,60	73,31
520	68,92	88,24	1,01	6,78	70,07	70,28	70,69	88,24	1,01	6,78	72,07	71,94
530	66,91	88,28	1,01	6,75	67,81	68,18	68,58	88,28	1,01	6,75	69,69	69,78
540	64,34	88,18	1,01	6,67	65,01	65,52	66,07	88,18	1,01	6,67	66,96	67,11
550	61,27	88,19	1,01	6,61	61,55	62,31	62,94	88,19	1,01	6,61	63,43	63,94
560	57,79	88,00	1,01	6,57	57,80	58,66	59,39	88,00	1,01	6,57	59,61	60,22
570	54,57	87,73	1,01	6,57	54,33	55,25	56,21	87,73	1,01	6,57	56,19	56,90
580	51,70	87,49	1,01	6,41	51,20	52,23	53,29	87,49	1,01	6,41	53,00	53,88
590	49,15	87,32	1,01	6,29	48,50	49,57	50,77	87,32	1,01	6,29	50,34	51,24
600	46,74	87,19	1,01	6,20	45,94	47,02	48,26	87,19	1,01	6,20	47,67	48,61
610	45,39	86,92	1,01	6,09	44,63	45,68	46,87	86,92	1,01	6,09	46,31	47,23
620	44,92	86,51	1,01	6,03	44,33	45,33	46,36	86,51	1,01	6,03	45,98	46,84
630	45,13	86,18	1,02	5,96	44,78	45,77	46,51	86,18	1,02	5,96	46,36	47,17
640	45,61	85,94	1,02	5,86	45,52	46,51	46,92	85,94	1,02	5,86	47,03	47,86
650	45,73	85,63	1,02	5,84	45,90	46,82	46,96	85,63	1,02	5,84	47,31	48,06
660	44,63	85,47	1,02	5,76	44,81	45,72	45,63	85,47	1,02	5,76	45,96	46,70
670	43,48	85,26	1,01	5,74	43,65	44,62	44,34	85,26	1,01	5,74	44,65	45,39
680	44,98	84,99	1,01	5,76	45,60	46,51	45,89	84,99	1,01	5,76	46,66	47,39
690	49,01	84,56	1,01	5,74	50,56	51,48	50,23	84,56	1,01	5,74	51,99	52,68
700	53,68	84,16	1,01	5,80	56,33	57,02	55,13	84,16	1,01	5,80	58,03	58,49

Caratteristiche colorimetriche della carne: analisi di alcuni fattori influenzanti e applicazione nel circuito commerciale

MIRIAM IACURTO, SERGIO GIGLI, SIMONA PISTONI
ISTITUTO SPERIMENTALE PER LA ZOOTECNIA,
SEZIONE PRODUZIONE DELLA CARNE
Via Salaria 31 – 00016 Monterotondo (RM), Tel. 06 900901, Fax 06 9061541
isz@flashnet.it

Abstract

Abbiamo estrapolato, dai lavori sperimentali svolti in un decennio dalla Sezione Produzione della Carne dell'Istituto Sperimentale per la Zootecnia sulla qualità della carne, gli indici colorimetrici da noi raccolti.
Si evidenzia che le caratteristiche colorimetriche sono proprie di ogni razza nell'ambito della specie e che queste variano in funzione dei fattori di management, alimentazione, età e sesso dell'animale; inoltre il colore, fattore primario di scelta per il consumatore, può essere diverso a seconda del tipo della durata e della conservazione (shelf-life) a cui viene sottoposta la carne dopo la divisione in quarti o la dissezione della carcassa.
La razza bovina su cui è principalmente focalizzata l'attenzione è la Chianina in quanto il lavoro da noi svolto sulle caratteristiche qualitative di questa razza, in tre anni di analisi su campioni bicostali provenienti dal circuito commerciale, ha contribuito a stilare il disciplinare dell'IGP del Vitellone Bianco dell'Appennino Centrale riportando nel protocollo i valori di colore per l'accettazione del marchio.
Si espongono anche le variazioni degli indici colorimetrici sulla specie bufalina in rapporto alla crescita e al tipo di muscolo preso in considerazione, e su quella ovina in funzione della razza, dell'età di macellazione e dell'alimentazione.

1. Introduzione

Il colore delle carne cruda deriva da una proteina di colore rosso porpora presente nel muscolo chiamata mioglobina, questa è formata da un nucleo di ematina, comprendente 4 anelli pirrolici legati ad un atomo di ferro bivalente centrale, e da una globina. Probabilmente la sua funzione è quella di immagazzinare ossigeno e cederlo nella fase di contrazione muscolare. Quindi il ferro contenuto nel gruppo eme è in grado di reagire con l'ossigeno generando in questo modo le diverse colorazioni che possono essere apprezzate nella carne.
In presenza di ossigeno il ferro passa in tempi brevi alla forma ferrosa trasformandosi in ossimioglobina (MbO_2), di colore rosso-vivo, e più lentamente nella forma trivalente ossidata, denominata metamioglobina (MMb+) di colore bruno.

Nella carne esposta all'aria per diverse ore la profondità di penetrazione dell'ossigeno può raggiungere i 6-7 mm e la mioglobina viene ossigenata a ossimioglobina oppure ossidata a metamioglobina. Le quantità relative di queste due forme della mioglobina dipendono dalla pressione parziale dell'ossigeno.

Brooks (1938) ha prodotto un'equazione che ci quantifica la penetrazione dell'ossigeno nella carne (X), questa dipende dalla pressione parziale del gas in superficie (Co), dal tasso di consumo di ossigeno del muscolo (A) e dalla costante di diffusione (D):

$$X=(2CoD/A)^{1/2}$$

L'ossimioglobina, la forma ferrosa rosso-vivo del pigmento, è favorita dall'alta concentrazione di ossigeno; mentre basse concentrazioni di ossigeno favoriscono l'ossidazione a metamioglobina, forma ferrica marrone della globina. Le condizioni migliori per l'ossidazione sono ad una pressione parziale di ossigeno di circa 1 mm.

Quindi quando il taglio fresco di carne è esposto all'aria intervengono entrambe le reazioni:

a) In superficie la grande disponibilità di ossigeno favorisce la formazione di ossimioglobina che si estende all'interno fino al limite di penetrazione dell'ossigeno, dove predomina invece la metamioglobina.
b) Dove l'ossigeno non è penetrato il pigmento rimane di colore porpora, mioglobina ridotta.

L'ossigenazione della mioglobina è piuttosto rapida, la superficie della carne esposta all'aria a 5°C diviene rossa entro mezz'ora. L'ossidazione a metamioglobina è invece lenta, appare prima come un sottile strato marrone al limite della penetrazione dell'ossigeno. Entro 1 o 2 giorni questo strato si ispessisce, inizialmente con oscuramento del tessuto superficiale traslucido, e infine con diffusione attraverso la superficie (Lawrie R., 1985).

Il prodotto risulta accettabile quando l'ossimioglobina è inferiore al 50% (Oord et al., 1971).

Il colore della carne risulta più o meno intenso in relazione alla quota iniziale di mioglobina presente, questa varia in funzione della specie, dell'età dell'animale, del sesso, e del tipo di muscolo. Maggiori sono i fabbisogni di ossigeno del tessuto muscolare e maggiore risulta il contenuto in mioglobina, non solo per la quantità di lavoro che il muscolo compie, ma anche dalla funzione a cui il muscolo è deputato in relazione al tipo di fibre, bianche o rosse, che lo costituiscono. La percezione visiva del colore è inoltre non solo la somma dei contributi di riflettanza parziale di forme chimiche specifiche del pigmento, ma è influenzata dal taglio, dalla struttura del muscolo, dalla grana della carne, dall'infiltrazione del grasso e dallo stato di disidratazione della superficie di taglio.

Il consumatore, in presenza della carne, valuta come primo parametro qualitativo il colore e questo lo porta ad apprezzarlo anche come indice di tenerezza e freschezza; questo avviene perché il colore è una caratteristica facilmente rilevabile con il semplice esame visivo. Il consumatore però non sa che la percezione del

colore è fortemente influenzata dall'illuminazione, dalla quantità ed intensità della luce e dal colore dello sfondo.
Essendo quindi questo parametro, fortemente soggettivo ed influenzabile diventa di difficile definizione anche tentando di trovare una terminologia uniforme.
I metodi per la valutazione del colore delle carni sono riconducibili a tre tipi: soggettivi, strumentali, chimici.
Quelli soggettivi si basano su un punteggio scalare rispetto ad un colore di riferimento; quelli strumentali usano spettrofotometri o colorimetri che spesso hanno i propri standard interni; i metodi chimici rilevano la concentrazione dei pigmenti.
Una buona correlazione è stata ormai dimostrata tra alcuni metodi soggettivi e strumentali (Hoke e Davis 1970; Jeremiah et al. 1972; Quarrier et al. 1972).
Il nuovo obiettivo che si sta ponendo la ricerca, avendo risolto in parte il problema dell'oggettivazione del rilevamento del colore attraverso i metodi strumentali, è usare il metodo colorimetrico in correlazione con le qualità chimico fisiche della carne (Gerrard et al., 1996; Iacurto et al., 1999).
I lavori sperimentali svolti dalla Sezione Produzione della Carne dell'Istituto Sperimentale per la Zootecnia, presi in considerazione in questa esposizione per esporre i fattori che influenzano la misura del colore della carne, hanno utilizzato il metodo CieLab; previa esposizione del campione all'aria per 1 ora a 4°C (Boccard et al, 1981); lo strumento era lo spettrofotometro Macbeth 1400 per lo più usato con l'illuminante C (luce diurna a cielo coperto 6770°K); in alcuni lavori è stato rtiportato anche l'illuminante A (2856°K – luce a incandescenza) e F (luce fluorescente). Sono stati rilevati i valori della luminosità (L) e gli indici del rosso-verde (a) e del giallo-blu (b) con i quali sono stati calcolati i valori del Croma ($C=(a^2+b^2)^{1/2}$) e della Tinta ($H=\tan^{-1}b/a$) (Pagano Toscano G., 1988).

2. Bovini

2.1 Influenza della Razza
Partendo dall'influenza della razza sul colore (tabella 1) e prendendo in esame le caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus dorsi (*LD) delle tre razze bianche italiane (Chianina (CN), Marchigiana (MR), Romagnola (Ro)), di due rustiche (Podolica (Po) e Maremmana (MM)) e di due incroci (Blanch Blu Belga (BBB) x Frisona italiana (ITF), TS (Piemontese x Chianina) x Maremmana) si riscontrano sostanziali differenze.
La luminosità (L) più alta si riscontra sulla razza Romagnola (+14 % vs Maremmana) seguita dalla Marchigiana (+1,4%) e dalla Podolica (+4,3%). Se si analizzano solo le tre razze bianche si nota che la Marchigiana, per questo parametro, presenta una significatività intermedia fra le altre due, infatti questa razza proviene proprio da un antico incrocio di Chianina su Romagnola. L'incrocio su base Maremmana ha una luminosità molto vicina alla razza materna (+3,7% vs MM) probabilmente facendo sentire la sua influenza più della base paterna che è molto vicina alla Chianina (Gigli et al., 1993).

Per quanto riguarda il croma (C) tra le razze pure è rilevante la differenza tra la Podolica (22,5) e le altre razze (da –16,3% vs MM a –21,1% vs Ro) ed anche in questo caso la Romagnola fa rilevare il valore più alto, anche se non si sono rilevate differenze significative all'interno delle tre razze bianche.
Anche sulla tinta (H) la Romagnola dà valori maggiori pur se non differenti statisticamente dalla Marchigiana, differenze maggiori si evidenziano tra tutti i tipi genetici considerati e la Podolica che fa rilevare il valore più basso anche sulla tinta (da –13,1% vs MM a –23,2% vs Ro). L'incrocio MM ha dato un valore di tinta più vicino alla Chianina facendo intuire un'influenza della base paterna su questo parametro (-1,7% vs CN e +5,8 % vs MM).

2.2 Influenza del management

Prendendo in esame come il colore è influenzato da alcuni parametri gestionali sulla razza Chianina (tabella 2) si riscontrano differenze significative per il tipo di allevamento, per la distanza dell'allevamento dal mattatoio, per la classe di peso alla macellazione e per i giorni di frollatura, non sono state invece riscontrate differenze sostanziali per il tipo di ciclo di produzione (vacca-vitello o ingrasso) e per la capacità lavorativa del mattatoio (da meno di 40 capi a più di 80 capi a settimana).
Il tipo di allevamento influenza in modo significativo la luminosità, ma non il croma e la tinta. La carne risulta più luminosa negli animali allevati a posta singola rispetto a quelli allevati in box ed in paddock (+4,5%), mentre gli animali allevati nelle stalle tradizionali presentano una luminosità intermedia; questo risultato probabilmente è legato alla ginnastica funzionale svolta dagli animali che in posta singola si muovono meno rispetto al box e al paddok mentre nelle stalle tradizionali, si trovano alla catena ma, in determinati periodi dell'anno (primavera ed estate) spesso vengono portati al pascolo, svolgendo cosi una ginnastica funzionale non costante nell'anno.
La distanza dell'allevamento dal mattatoio influenza tutti i parametri del colore della carne. La luminosità è maggiore per percorsi di 11-20 km e minore per distanze inferiori a 10 km (-5,2%) e maggiori a 30 km (-6,0%). Stessa differenza si nota anche per la tinta (-3,7% e –3,9%), mentre il croma ha valori più elevati per percorsi inferiori ai 20 km (+5,3%). Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che quando il percorso è breve gli animali vengono subito abbattuti al loro arrivo al macello, mentre per percorsi lunghi, anche se l'animale sosta per un periodo prima della macellazione, questo non basta a riportare il colore ai valori normali confermando quindi la presenza di stress da trasporto, anche se non sono stati rilevati valori che possano far pensare alle "carni strapazzate" (Dark cutting) e quindi ad un loro deprezzamento sul mercato.
Tutti i parametri del colore (L, C e H) aumentano con il peso della carcassa. In particolare la luminosità è massima per animali più pesanti rispetto a quelli di 451-500 kg (+3,3%). Il croma è più elevato per pesi oltre i 500 kg rispetto al gruppo di peso inferiore (+4,2%); mentre la tinta è minore per soggetti di 451-500 kg rispetto a tutte le altre categorie di peso (-2,6%). Quindi le carcasse più pesanti presentano

carne più luminosa con tinta rossa (e non porpora) molto satura. Le variazioni dei caratteri colorimetrici della carne sono comunque, pur se significative, molto ridotte e quindi poco apprezzabili ad occhio nudo da parte del consumatore non esperto.
La durata della frollatura incrementa i tre parametri del colore (+3,6%; +1,6% e +2,3% rispettivamente per L, C e H) fra i gruppi estremi, anche se solo la luminosità e la tinta in modo significativo. Comunque le variazioni non sono elevate a fronte di notevoli differenze di tempi di frollatura.

2.3 Influenza dell'alimentazione

La razza Chianina, essendo allevata in un territorio ristretto ed avendo da anni un suo disciplinare di produzione, viene alimentata in modo molto simile in tutti gli allevamenti; l'unico alimento, dopo un monitoraggio delle aziende in Umbria e Toscana, che abbiamo riscontrato sia usato in modo diverso, è l'insilato di mais. Inoltre, dal monitoraggio delle macellerie che vendono solo carne di Chianina, ci era stato fatto notare che i macellai non apprezzavano animali alimentati con insilati fino al momento della macellazione. Quindi con i dati a nostra disposizione abbiamo verificato se in effetti si riscontrava un'influenza sulle qualità fisiche ricollegabile a questo alimento.
Dalla tabella 3 si evince che le differenze ci sono e sono tutte significative.
La luminosità del muscolo LD è risultata maggiore nella carne di animali alimentati con insilato di mais (illuminante C=+ 2,94%; A=+2,79%; F=+3,31%). Stesso risultato si è ottenuto per il croma (illuminante C=+2,74%; A=+2,24%; F=+3,95%) e per la tinta (illuminante C=+1,98%; A=+1,63%; F=+1,79%).
Avendo a disposizione anche i tempi di frollatura ci è stato possibile analizzare gli andamenti di queste differenze, abbiamo usato l'illuminante F in quanto la luce fluorescente è la più diffusa nella macellerie (fig. 1, 2, 3). Abbiamo rilevato che con il passare del tempo i tre parametri del colore (L, C e H) tendono a coincidere; infatti nella carne di animali alimentati a concentrato si trova un andamento crescente, mentre in quella derivata da animali alimentati con insilato il trend è decrescente. La luminosità diviene simile a 20 giorni di frollatura, mentre il croma e la tinta si equivalgono intorno ai 30 giorni.

2.4 Influenza del sesso

Avendo i due sessi metabolismo diverso e quindi anche caratteristiche produttive e qualitative diverse, queste si ripercuotono anche sul colore (tabella 4). Sulla razza Maremmana si è visto che nei maschi la luminosità (+9,3%), il croma (+10,6%) e la tinta (+3,4%) sono più elevate rispetto ai castrato, mentre le femmine hanno dato valori intermedi, bisogna comunque tener conto che queste differenze non sono risultate significative.

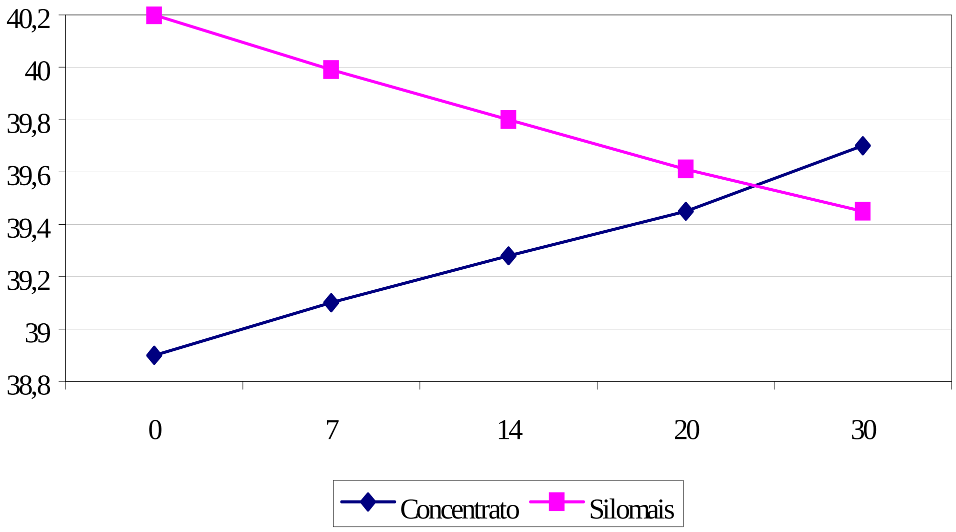


Fig. 1 – Luminosità

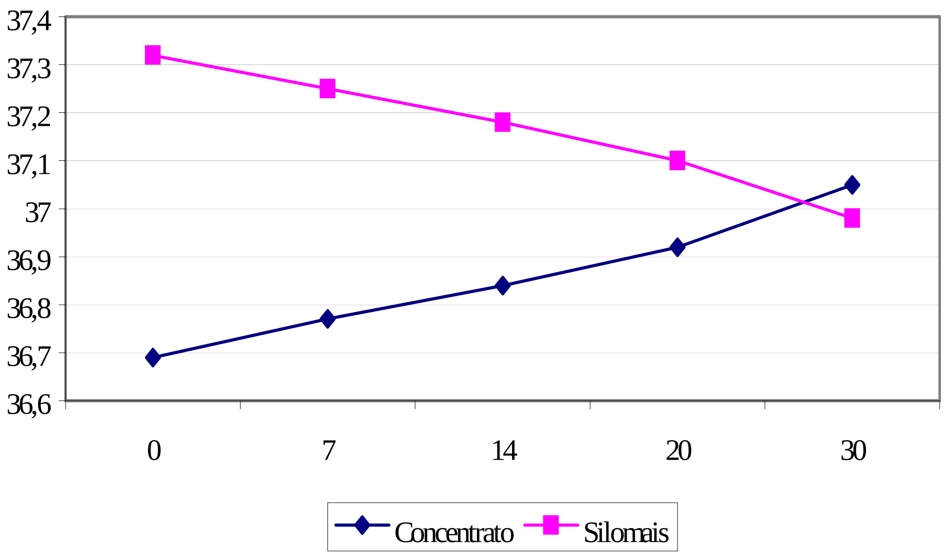


Fig. 2 – Croma

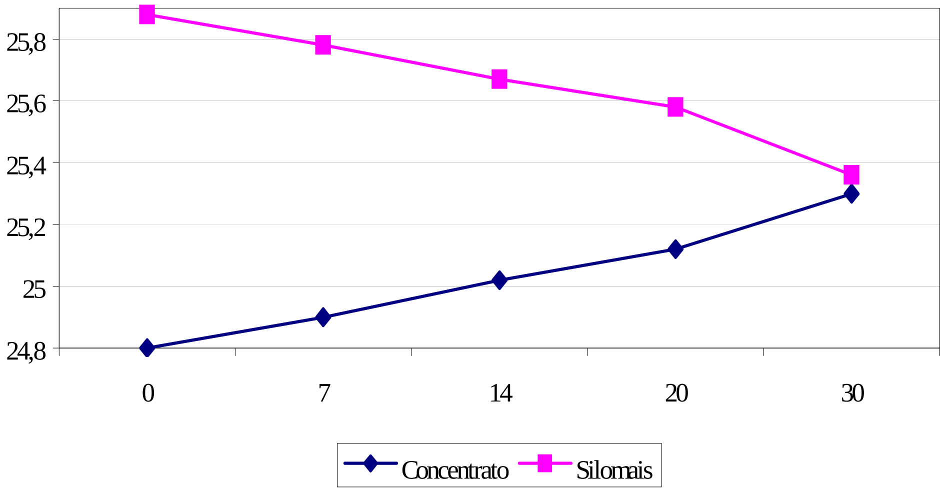


Fig. 3 - Tinta

Per animali di incrocio i tre parametri del colore risultano invece maggiori nella femmina rispetto al maschio anche se solo per la luminosità si hanno differenze significative (+3,0%).

2.5 Influenza del tipo di muscolo

I muscoli svolgono funzioni diverse quindi il colore è influenzato anche dal rapporto esistente fra fibre bianche e rosse; anche se la ricerca ha preso come punto di riferimento per le analisi quanti-qualitative il muscolo *Longissimus*, poi ogni muscolo presenta delle peculiarità proprie (tabella 5).

Il *Semitendinoso* (ST) mostra più alti parametri del colore (L=46,67; C=29,80; H=39,66) mentre il *Gluteo biceps* (GB) e il *Caput longum Tricipite brachii* (CloTb) mostrano valori più bassi (L=39,71; C=28,06; H=33,76) e le differenze sono anche elevate (+17,5%, +6,2% e +17,5%).

Dai dati si evidenzia anche che il *Longissimus dorsi* ha valori intermedi quindi ha ragione può essere ritenuto un muscolo di riferimento.

2.6 Influenza della conservazione

Come già spiegato in introduzione, il colore della carne varia in funzione della quantità di ossigeno che viene in contatto con la mioglobina, questo vuol dire che il tipo di conservazione (sotto vuoto o in atmosfera modificata) e la sua durata influiscono sulla percezione del colore.

Da un lavoro svolto prendendo in considerazione questi due fattori (tabella 6) si è rilevato che ci sono differenze significative in L, C e H tra il prodotto fresco e la carne conservata in atmosfera modificata. Luminosità e tinta sono risultati maggiori in atmosfera modificata (rispettivamente +6,0% e +10,2%), mentre il

croma è maggiore per la carne fresca (+7,0%) e si riscontrano valori intermedi sulla carne conservata sottovuoto.
Analizzando l'effetto del tempo di conservazione si è visto che la luminosità e la tinta aumentano (+5,4% e +8, 0%) mentre diminuisce il croma (-13,0%).
Anche se con valori medi diversi nella carne derivante da animali di incrocio (tabella 7) la luminosità è maggiore per confezionamento in atmosfera controllata (43,84) e minore per il fresco (40,80). Il croma è inferiore per conservazione sottovuoto (20,48) mentre in atmosfera modificata si mantiene come il taglio fresco. La tinta risulta maggiore in conservazione sottovuoto (43,1) sia rispetto all'atmosfera modificata che al taglio fresco.
Per i tempi di conservazione, la carne proveniente da animali di incrocio si comporta in modo diverso dalla razza Chianina infatti la luminosità (+5,8%) e la tinta si alzano (+12,7%) subito dopo 15 giorni per poi rimanere invariati mentre il croma diminuisce a 20 giorni di conservazione (-10,9%).
Quindi sono state riscontrate differenze significative principalmente per i soggetti incrociati, con gli indici del colore influenzati sia dalla durata che dal tipo di confezionamento anche se l'atmosfera modificata ha dato risultati colorimetrici abbastanza stabili confermando questa tecnica come la migliore per il consumatore.

2.7 Uso del colore nei disciplinari

I disciplinari di produzione afferenti hai DOP e IGP spesso hanno al loro interno gli standard di riferimento qualitativo in modo di poter fornire un prodotto standardizzato al consumatore.
Per la carne fresca però, questi standard spesso non vengono riportati in quanto in qualsiasi momento della filiera, anche un minimo sbaglio, può dare risultati non confacenti senza però dare necessariamente un prodotto di seconda qualità; inoltre la carne fresca non subisce delle trasformazioni di tipo industriale, quindi non c'è la possibilità di correggere eventuali errori durante la trasformazione.
Partendo da questi presupposti il CCBI-5R, detentore del marchio IGP del "Vitellone Bianco dell'Appennino Centrale", ha voluto comunque inserire nel proprio disciplinare i valori qualitativi della carne (tabella 8).
Questi valori sono scaturiti da un monitoraggio qualitativo durato 2 anni e che ha coinvolto circa 400 campioni di carne proveniente dalle tre razze; ciò fornisce una certa affidabilità dei risultati. Il Consorzio comunque non ha voluto dare dati puntuali che sarebbero potuti essere discriminati ha quindi adottato la tecnica di prendere i valori medi più o meno 2 volte la deviazione standard.
In questo modo si assicura una certa standardizzazione del prodotto ma anche una produzione secondo disciplinare.

3. Bufali

Il comportamento del colore nella specie bufalina è simile a quella bovina anche se, almeno per le età di macellazione le differenze sembrano più marcate; infatti dall'analisi dei risultati riportati in tabella 9 si vede che l'età influenza tutti e tre i

parametri colorimetrici: la luminosità e la tinta diminuiscono (-19,7% e –21,5%), il croma aumenta (+20,9%), mentre nei bovini la luminosità aumenta e la tinta non sembra cosi differente nelle classi di peso.

Anche nella carne di bufalo si evidenzia una peculiarità del muscolo; infatti il *semitendinosus* (ST) ha dato valori di luminosità e tinta maggiori rispetto agli altri muscoli e specificatamente rispetto al *Caput longum Tricipite brachii* (CloTb) (+13,2% e +16,8%). Il muscolo *Longissumus dorsi* (LD), anche sulla bufala, si attesta su valori medi salvo che per il croma dove si rileva il valore più basso (-11,1% vs *SemiMembranosus* (SM)), confermandosi quindi il muscolo di riferimento.

Analizzando l'influenza dell'età e dell'alimentazione (tabella 10) sul colore della carne bufalina si nota che la luminosità diminuisce molto rapidamente con l'aumentare dell'età, particolarmente per il gruppo alimentato con insilato di mais *ad libitum* (razione A). Per gli animali macellati a 18 mesi la luminosità è circa –19,7% per A e –16,0% se alimentati con la metà dell'insilato usato per il gruppo A (razione B) rispetto ad animali macellati a 6 mesi. Questo trend è più evidente per i muscoli ST e *GluteoBiceps* (GB), mentre non ci sono differenze significative nell'ultima classe di età per i muscoli CloTb e LD rispetto agli animali macellati a 14 mesi. Gli animali con razione B non mostrano differenze significative tra 10 e 14 mesi, mentre a 18 mesi la luminosità è più bassa. Per il muscolo ST la razione ha dato differenze notevoli (47,52 vs 50,46), anche per il muscolo GB si ha una maggiore luminosità a 18 mesi per il gruppo B.

Il croma aumenta con l'età particolarmente tra gli animali macellati a 6 e 10 mesi. Ciò è più evidente per bufali allevati con la razione A. tutti i muscoli mostrano differenze significative (da –12,0% a –26,6% rispetto alla prima età). Nel gruppo B solo i muscoli GB, SM e LD hanno differenze importanti (circa +11,0%). Tra 14 e 18 mesi si nota un incremento medio del 10,0% per tutti i muscoli. Le differenze tra le due razioni sono significative solo per LD a 10 mesi (+12,2% razione A vs B) e per il muscolo ST a 14 mesi (+9,3% razione A vs B).

La tinta diminuisce con l'età maggiormente nei primi due intervalli (-11,0% e –7,0%) e meno nell'ultimo (-2,0%) e la diminuzione è più rapida per la razione A. Tra le due razioni la tinta è differente nel muscolo ST solo a 10 mesi (44,95 vs 49,20) e a 14 mesi (40,39 vs 43,80), mostrando valori più alti per la razione B, e nel muscolo GB a 18 mesi (33,64 vs 35,33).

L'effetto dell'età sui parametri del colore sembra essere maggiore del tipo di razione alimentare e le differenze tra i muscoli sono significative in tutte le età considerate.

4. Ovini

Gli ovini si comportano come le altre specie considerate infatti, come si può vedere dalla tabella 11, l'età di macellazione fa si che la luminosità e la tinta diminuiscono (-11,8% e –21,0%) mentre il croma aumenta (+12,3%), confermando gli stessi andamenti rilevati sulla carne di bufalo, quindi, con l'avanzare dell'età di

macellazione la carne diventa meno luminosa e la tinta si avvicina al rosso porpora e diventa più intensa.
Anche per questa specie il tipo genetico ha la sua influenza; il meticcio Bergamasca x Comisana ha dato una carne più luminosa (+1,8%) rispetto alla razza Pinzirita. Le due razze pure risultano differenti nel tipo agnello da latte ed a 100 giorni di età (P=0,0001, Differenza stimata (DIF)=0,51; P=0,0001, DIF=0,61), così come i due meticci (P=0,0001, DIF=0,50; P=0,0001, DIF=0,65). I confronti tra agnelli puri ed incroci sono stati significativi solo a 100 giorni con la luminosità più alta per gli incroci (P=0,0001, DIF=0,0006). Sembra che il genotipo influisca sulla luminosità solo nei primi tre mesi di vita, poi la sua variazione è funzione solamente dell'età. Per il croma non sono state trovate differenze significative fra le razze pure ed i loro incroci, ma le due razze pure sono diverse a tutte le età (P=0,001). Fra puri e meticci una differenza si rileva a 100 giorni (P=0,0001, DIF=0,16) mentre fra gli incroci la differenza è tra agnelli da latte e quelli a 100 giorni (P=0,0001; DIF=0,50 e 0,65). Per la tinta la razza Comisana e suo incrocio mostrano il valor più elevato (+2,0%) rispetto alla Pinzirita e Pinzirita x Bergamasca; le differenze maggiori tra le razze pure si evidenziano fra agnelli da latte (P=0,0001, DIF=1,37) e quelli a 180 giorni (P=0,0003, DIF=0,25). Fra gli incroci la differenza è rilevante sono per quelli da latte (P=0,0001, DIF=1,33).
Circa l'alimentazione (tabella 12) un differente trattamento (soia e favino come fonte proteica) non sembra influenzare il colore della carne di agnelli di razza Bergamasca, unica differenza si riscontra nella tinta che risulta maggiore per quelli alimentati con soia dell'11,5% (Lanza et al., 1999).

5. Conclusioni

Da questa breve analisi sui lavori che hanno come scopo quello di rilevare il colore e vederne la potenzialità di discernimento della qualità della carne, si è evidenziato che i fattori influenti su questo parametro sono molti e che alcuni di questi non sono di tipo produttivo ma si situano nella parte finale della filiera (macello e conservazione) e non sono quindi sotto il diretto controllo degli operatori zootecnici.
Quindi, nel settore della carne fresca, se si decide di intraprendere la strada della standardizzazione del prodotto, bisogna tener conto che si tratta di una derrata che non verrà in nessun modo trasformata quindi, nei disciplinari di produzione, bisognerà stare molto attenti a tutta la fase di produzione, dalla nascita fino alle celle frigorifere dove si svolge la frollatura della carne, in modo di mantenere al minimo la variabilità e le possibilità di errore nella parte finale della filiera.
In futuro sarà necessario non solo estendere la ricerca sui parametri colorimetrici, cercando di affinarne i metodi di misura rendendoli sempre meno costosi, più rapidi, più ripetibili e ricercando anche le possibili correlazioni esistenti fra il colore e gli altri parametri qualitativi di tipo fisico, ma anche indagare

maggiormente sui fattori terminali della filiera al fine di tentarne una standardizzazione ottimale per ridurre la variabilità da loro indotta.

Tabella 1 - Caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus dorsi* di alcune razze bovine

RAZZA	Luminosità	Croma	Tinta
Chianina [1]	41,87 b	27,26	34,59 b
Marchigiana [1]	43,25 ab	28,15	36,12 a
Romagnola [1]	43,89 a	28,53	36,27 a
Podalica [2]	42,02	22.50	27,83
Maremmana[3]	38,14	26,88	32,03
BBB x ITF [4]	41,68	27,29	35,76
TS x Maremmana [5]	39,60	28,01	34,01

Fonte: [1] Gigli. et al., 1994; [2] Gigli. et al., 2001a; [3] Gigli et al., 2001b; [4] Gigli. et al., 1997b; [5] Iacurto et al., 2000.

Tabella 2 – Fattori di management sulle caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus dorsi* di carcasse di razza Chianina

	Luminosità	Croma	Tinta
Tipo di allevamento			
Tradizionale	42,49 ab	27,35	35,06
Posta singola	42,70 a	27,86	35,33
Box	40,61 b	27,05	34,24
Paddock	40,97 b	27,55	34,30
Tipo di ciclo			
Chiuso	41,92	27,34	35,05
Ingrasso	41,37	27,57	34,43
Distanza allevamento-mattatoio (km)			
<10	40,92 b	28,10 a	34,22 b
11-20	43,16 a	27,88 a	35,54 a
21-30	41,90 ab	27,43 ab	35,02 ab
>30	40,58 b	26,41 b	34,16 b
Mattatoio (capi/sett)			
>80	41,19	27,24	34,64
80-40	41,56	27,70	34,96
<40	41,52	27,53	34,58
Classe di peso (kg)			
<350	41,42 ab	27,68 ab	34,98 a
351-400	41,42 ab	26,88 b	34,83 a
401-450	41,52 ab	27,31 ab	34,82 a
451-500	40,70 b	27,59 ab	34,01 b
>500	42,05 a	28,00 a	34,99 a
Frollatura (d)			
<11	40,66 b	27,23	34,29 b
12-19	41,42 ab	27,56	34,79 ab
>20	42,19 a	27,68	35,10 a

Fonte: Gigli S. e Iacurto M., 1997a

Tabella 3 – Influenza dell'alimentazione sulle caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus Dorsi* di carcasse di razza Chianina

	Illuminante C			Illuminante A			Illuminante F		
	L	C	H	L	C	H	L	C	H
Concentrato	40,22	26,96	34,14	43,27	35,69	29,60	38,86	24,82	36,66
Insilato	41,44	27,73	34,83	44,51	36,51	30,09	40,19	25,84	37,33
Media	40,83	27,34	34,49	43,90	36,10	29,85	39,53	25,33	37,00
	**	*	*	**	*	*	**	**	*

Differenze P<0,05=**; P<0,10 *; Fonte: Iacurto M. e Gigli S., 1996

Tabella 4- Influenza del sesso sulle caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus Dorsi* di carcasse di razza Maremmana e di incrocio BBB x ITF.

	Luminosità	Croma	Tinta
Maremmana [1]			
Maschio	38,14	26,88	32,03
Femmina	35,10	25,09	31,69
Castrato	34,59	24,02	30,93
BBB x FI [2]			
Maschio	41,17 b	28,63	35,63
Femmina	42,45 a	28,78	36,12

Fonte [1]Gigli et al., 2001b; [2]Gigli, et al., 1997b.

Tabella 5 – Influenza del muscolo sulle caratteristiche colorimetriche della carne di carcasse BBB x ITF

Muscolo	Luminosità	Croma	Tinta
ST	46,67 a	29,80 a	39,66 a
GB	39,29 c	27,85 b	33,79 c
CloTb	40,14 c	28,27 b	33,73 c
SM	41,25 b	30,34 a	35,75 b
LT	41,68 b	27,29 b	35,76 b

Fonte: Gigli et al., 1997b

Tabella 6 – Influenza della shelf-life e del tipo di conservazione sulle caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus Dorsi* di carcasse di razza Chianina

	Luminosità	Croma	Tinta
Tipo di conservazione			
0	41,82 b	27,49	34,92
Sottovuoto	43,11 ab	25,75 A	36,33B
Atmosfera modificata	44,37 a	25,65 B	38,50
Tempo di conservazione (d)			
8	41,82 b	27,49 a	34,92
15	43,69 ab	27,82 a	36,96
20	43,32 ab	25,21 ab	37,30
25	44,07 a	23,98 b	37,71 B

Fonte: Iacurto et al., 2001

Tabella 7 - Influenza della shelf-life e del tipo di conservazione sulle caratteristiche colorimetriche del muscolo *Longissimus Dorsi* di carcasse di TSxMM

	Luminosità	Croma	Tinta
Tipo di conservazione			
0	40,80 c	27,27 a	33,49 c
Sottovuoto	42,42 b	20,48 bB	43,10 aA
Atmosfera modificata	43,84 a	27,85 aA	36,68 b
Tempo di conservazione (d)			
8	40,80 b	27,27 a	33,49 b
15	43,32 a	26,21 a	38,38 a
20	43,11 a	23,35 b	40,45 a
25	42,90 a	22,60 b	41,12 aA

Fonte: Iacurto et al., 2001

Tabella 8 - Caratteristiche qualitative dell'IGP "Vitellone bianco dell'Appennino Centrale"

Le carcasse, in base alla griglia comunitaria di valutazione, devono rientrare nei seguenti valori:	
Conformazione	> di R
Stato di ingrassamento	> a 1 e < a 3
Il colore delle parti carnose esposte della carcassa non deve presentare colorazioni anomale (magenta o tendente al nero)	
Il colore del grasso visibile non deve tendere al giallo cinerino né deve avere venature tendenti al giallo carico.	
I parametri qualitativi della carne devono essere:	
pH	Fra 5,2 e 5,8
Estratto etereo (sul t.q.)	< 3 %
Ceneri (sul t.q.)	< 2 %
Proteine (sul t.q.)	> 20 %
Colesterolo	< 50 mg/100 g
Rapporto ac. grassi insaturi/saturi	> 1
Calo a fresco	< 3 %
Calo alla cottura	< 35 %
Grado di durezza (crudo)	< 3,5 kg/cmq
Grado di durezza (cotto)	< 2.5 kg/cmq
Colore (luce diurna 2667K)	L > a 30
	C > a 20
	H fra 25 e 45

Fonte: C.C.B.I. – 5R, 2001

Tabella 9 – Influenza dell'età di macellazione e del muscolo sulle caratteristiche colorimetriche della carne bufalina

	Luminosità	Croma	Tinta
Età			
6 mesi	50,80 a	22,27 d	44,37 a
10 mesi	46,03 b	25,29 c	39,01 b
14 mesi	42,97 c	26,78 b	36,45 c
18 mesi	40,76 d	28,18 a	34,80 d
Muscolo			
ST	49,44 a	25,37 b	43,59 a
GB	45,08 b	25,18 bc	37,60 b
CloTb	42,87 c	26,02 b	36,23 c
SM	44,19 b	27,31 a	38,17 b
LD	44,12 b	24,28 c	37,70 b
Media	45,57	25,37	39,11

Fonte: Failla et al., 1993

Tabella 10 – Influenza dell'alimentazione in funzione dell'età di macellazione e del muscolo sulle caratteristiche colorimetriche della carne bufalina

	6 mesi	10 mesi razione A	10 mesi razione B	14 mesi razione A	14 mesi razione B	18 mesi razione A	18 mesi razione B
Luminosità							
ST	55,63 a	51,71 bc	53,96 ab	46,60 d	50,65 c	44,28 e	46,77 d
GB	49,77 a	47,13 b	46,65 b	43,22 c	44,84 bc	40,74 d	43,10 cd
CloTb	47,96 a	44,00 b	43,48 bc	40,21 cd	41,81 c	39,51 d	40,09 cd
SM	49,67 a	45,51 b	45,06 bc	43,12 c	43,08 c	39,45 d	40,18 d
LD	50,57 a	44,42 b	43,95 bc	41,69 c	42,75 bc	39,81 c	39,92 c
Croma							
ST	21,86 c	24,59 b	22,94 bc	27,17 a	24,64 b	27,60 a	27,73 a
GB	31,92 b	24,67 b	24,36 b	25,73 ab	24,55 b	28,07 a	25,99 ab
CloTb	22,46 c	24,81 b	24,05 bc	27,42 a	25,91 b	29,14 a	28,12 a
SM	23,72 c	26,82 b	26,37 b	28,63 ab	27,75 b	29,90 a	28,18 ab
LD	20,28 c	25,69 a	22,56 b	24,96 a	25,39 a	26,21 a	26,78 a
Tinta							
ST	51,09 a	44,95 b	49,20 a	40,39 c	43,80 b	38,52 c	39,91 c
GB	42,59 a	39,07 b	38,40 b	35,73 c	36,16 c	33,64 d	35,33 cd
CloTb	41,52 a	36,38 b	36,26 bc	34,23 c	34,59 c	33,10 c	33,58 c
SM	43,96 a	38,85 b	38,51 bc	36,52 c	36,61 c	34,20 d	34,65 cd
LD	43,13 a	37,76 b	37,66 b	35,35 c	35,93 bc	34,56 c	34,43 c

Fonte: Failla et al., 1996

Tabella 11 – Influenza del tipo genetico e dell'età di macellazione sulle caratteristiche colorimetriche del *Longissimus dorsi* sulla specie ovina

	Luminosità	Croma	Tinta
Tipo genetico			
Pinzirita	40,84 c	21,06 a	42,56 b
Bergamasca x Pinzirita	40,92 b	21,05 a	42,52 b
Comisana	41,43 a	20,47 b	43,33 a
Bergamasca x Comisana	41,48 a	20,44 b	43,36 a
Età di macellazione			
Da latte	44,16 a	19,45 c	49,34 a
100 d	40,42 b	20,61 b	40,67 b
180 d	38,93 c	22,21 a	38,91 c
Media	41,17	20,76	42,94

Fonte: Iacurto et al., 1996b

Tabella 12 – Influenza del tipo di alimentazione sulle caratteristiche colorimetriche del *Longissimus dorsi* sulla specie ovina di razza Bergamasca (colorimetro Minolta CR 200)

Trattamento alimentare	Luminosità	Croma	Tinta
Favino	45,75	15,37	22,41
Soia	44,77	15,65	25,00

Fonte: Lanza et al., 1999

Bibliografia

1. Boccard R., Bichter L., Casteels E., Cosentino E., Dransfield E., Hood D.E., Joseph R.L., MacDugall D.B., Rhodes D.N., Schon I., Tinbergen B.J., Touraille C., 1981, "Livest. Prod. Sci.", 8, 385.
2. Brooks J., 1938, "Food Res.", 3, 75.
3. C.C.B.I. – 5R "Vitellone Bianco dell'Appennino Centrale- le carni italiane di pregio". Documento informativo al consumatore D.M. 61372 del 28/03/01
4. Failla S., Carretta A., Iacurto M., Di Giacomo A., Gigli S., 1993. Atti Conv. Naz. "Parliamo di......... carni complementari", Fossano (CN), 199
5. Failla S., Gigli S., Iacurto M., Di Giacomo A., Fioretti M., 1996. "Inter. Symp. Buffalo products" EAAP Publication N° 82. 235.
6. Gerrard D.E., Gao X., Tan J., 1996, "J. Food Sci." 61, 145.
7. Gigli S., Failla S., Carretta A., 1993, "39th Int. Cong. Meat Science and Techn." Calgary, Canada, 76, S2P10.WP
8. Gigli S., Iacurto M., Cennamo D., 1994. "Italian Beef Cattle Contest" Perugia.
9. Gigli S. e Iacurto M., 1997a. "I Georgofili. Quaderni IV". 63
10. Gigli S., Iacurto M., Mormile M., Bisegna V., 1997b. "Satellite Symposium EAAP" Vienna.
11. Gigli S., Russo C., Preziuso G., Iacurto M., Cifuni G.F. 2001a "Proceedings XIV ASPA", Firenze. 311.
12. Gigli S., Iacurto M., Giorgetti A., Bozzi R., Poli B.M., Franci O, Failla S., Lucifero M., 2001b. "Taurus" 11: 87.
13. Hoke K.E., Davis C.E. 1970 – "Food Technol.", 24, 283.

14. Iacurto M. e Gigli S., 1996a. Atti Conv. Naz. “Parliamo di......... commercializzazioni delle carni e dei loro derivati”, Fossano (CN), 65.
15. Iacurto M., Failla S., Gigli S., Mormile M., Bonanno A., Alabiso M., Portolano B., 1996b. “XII Cong. Naz. SIPAOC” Varese. 173
16. Iacurto M., Menesatti P., Gigli S., Marcelli S., Paglia G., 1999, “XIII Cong. Naz. ASPA” Piacenza
17. Iacurto M., Gigli S., Failla S., Mormile S., Di Giacomo A., 2000, Atti Conv. Naz. “Parliamo di......... allevamenti nel 3° millennio”, Fossano (CN), 119.
18. Iacurto M., Settineri D., Mormile M., Bisegna V., 2001. “Proceedings XIV ASPA”, Firenze. 299
19. Jeremiah L.E., Carpenter Z.L., Smith G.C. 1972, “J. Food Technol.”, 37, 476.
20. Lanza M., Pennisi P., Priolo A., 1999, “Zoot. Nutr. Anim.”, 25: 71
21. Lawrie R. 1985, “Developments in meat science-3“, Ed. Elsevier, 91.
22. Oord A.H.A. Van Den, Wedsorp J.J., 1971, „J. Food Technol.“, 6, 15.
23. Pagano Toscano G. 1988 “La qualificazione delle carni” Ed. CNR, 27
24. Quarrier E., Reagan J.O., Carpenter Z.L., Smith G.C. 1972, “J. Animal. Sci.”, 35, 206.

Metodo rapido per la determinazione del colore dei prodotti enologici

F. MATTIVI, H. ROTTENSTEINER, G. NICOLINI
ISTITUTO AGRARIO DI SAN MICHELE,
DIPARTIMENTO LABORATORIO ANALISI E RICERCHE
Via E. Mach, 2 - 38010 San Michele all'Adige (TN), Tel. 0461 615255, fax: 0461 615288,
fulvio.mattivi@mail.ismaa.it

R. BISCONTI
MINOLTA ITALIA SPA
Via Stephenson 37 - 20157 Milano, Tel. 02 39011200, fax: 02 39011223
raffaella_bisconti@MinoltaEurope.com

1. Introduzione

Il colore del vino è una delle prime caratteristiche percepite dal consumatore al momento della mescita o, nel caso di contenitori in vetro chiaro, dell'acquisto. Pertanto, la qualità del colore concorre in misura rilevante nella valutazione del vino ed influenza la decisione dell'acquirente nel comperarlo e nel consumarlo. L'importanza fondamentale del colore nella degustazione del vino è stata recentemente provata in maniera inconfutabile sia attraverso una analisi sistematica del lessico utilizzato dagli esperti nella compilazione delle schede di analisi sensoriale, che attraverso l'analisi dei risultati di degustazione di campioni artificialmente colorati, ed infine attraverso tecniche avanzate di imaging funzionale cerebrale [Brochet e Dubourdieu, 2001, Morrot et al., 2001, Brochet 2001]. Questi lavori fondamentali, che aiutano ad approfondire le basi teoriche della degustazione del vino, mettono in evidenza come il peso del colore, capace di influenzare enormemente il risultato di una degustazione, sia stato spesso sottovalutato a favore di altre informazioni chimico-sensoriali meno importanti e più lente da elaborare.
Le tecniche di misura rapida del colore di uso corrente in enologia si basano sulla lettura per via spettrofotometrica dei valori di assorbanza nel campo del visibile, usualmente alle lunghezze d'onda di 420, 520 e 620 nm per i vini rossi, ed alla lunghezza d'onda di 420 nm per i vini bianchi e bianchi liquorosi. Questi metodi di misura sono effettivamente rapidi e poco costosi, ma sono estremamente approssimati e largamente insufficienti a descrivere compiutamente il colore dei vini.
Nell'aprile del 2000, Minolta Italia S.p.A. e l'Istituto Agrario di San Michele all'Adige hanno attivato in collaborazione una sperimentazione finalizzata a individuare le condizioni ottimali di applicazione della tecnica di colorimetria tristimolo nel settore enologico, al fine di proporla come metodo rapido e preciso

per il controllo delle caratteristiche cromatiche dei vini. La opportunità di seguire questa strada nasce dalla osservazione che nei disciplinari di produzione dei vini a denominazione di origine Italiani, vengono utilizzati 24 diversi termini per descrivere le tonalità di colore dei vini rossi, 18 per i vini rosati, e 20 per i vini bianchi. Ma nella realtà attuale, con i metodi analitici di uso corrente, di quali informazioni dispone realmente il professionista del settore per descrivere il colore di un vino? Come si può documentare in maniera chiara la qualità del colore di un prodotto? Come si possono misurare le differenze di colore tra due prodotti, magari al fine di compararle con la valutazione sensoriale o per controllare l'influenza di una chiarifica?
Nella sperimentazione, volta a suggerire delle soluzioni pratiche e direttamente applicabili a questi quesiti, la tecnica è stata applicata a soluzioni idroalcoliche ricostruenti la composizione del vino, a diverse centinaia di campioni reali del commercio provenienti da tutta Italia, ed a centinaia di vini sperimentali. La tecnica di misura è stata testata nelle diverse condizioni, ed i risultati ottenuti sono stati paragonati con quelli delle metodiche di uso routinario. Questa relazione mette a disposizione, opportunamente graficati, alcuni dei risultati più significativi ottenuti in questo studio, mentre si rimanda a precedenti lavori per una trattazione più generale [Rottensteiner, 2000] o per una discussione specifica del comportamento cromatico dei pigmenti del vino rosso [Mattivi et al., 2001].

2. Materiali e metodi

2.1 Determinazione delle caratteristiche cromatiche

Le misurazioni del colore sono state effettuate con un colorimetro tristimolo Minolta Chroma Meter CT-310. L'illuminante utilizzato è di tipo C (luce diurna), temperatura di colore equivalente di 6774 °K, con osservatore standard 2° CIE 1931. La sorgente è una lampada Xeno pulsata ad alta intensità che illumina il campione in modo diffuso ed uniforme. Sono state usate tre diverse celle di vetro ottico, di percorso ottico rispettivamente di 2 mm per i vini rossi, 10 mm per i vini rosati e 20 mm per i vini bianchi o liquorosi.
Lo strumento è stato calibrato con acqua distillata prima di ogni sessione di misura ed a ogni cambio della cella del campione. Le celle usate sono state avvinate accuratamente tra un campione e l'altro con una parte del campione successivo, in modo da non avere influenze del campione precedente. Prima di ogni sessione di misure la cella è stata lavata prima con alcool etilico a 96° e poi con acqua distillata per procedere alla calibrazione. Le misure sono state effettuate al momento dell'apertura di ciascun campione, solitamente sul vino tal quale. Campioni non perfettamente limpidi sono stati preventivamente filtrati con un filtro a cartuccia monouso a 0,45 :m, mentre i vini frizzanti sono stati preventivamente degasati mediante bagno ad ultrasuoni.
Grazie alla tecnologia tristimolo sono stati misurati in modo diretto i tre stimoli primari (X;Y;Z) e da questi ricavate le co-ordinate cromatiche nello Spazio CIE L*C*h. Per esprimere le differenze di colore è stata utilizzata la formula ΔE*.

2.2 Vini

Per la preparazione delle carte di colore dei vini, è stato realizzato nel corso del 1999, grazie alla collaborazione di numerose aziende e tecnici del settore, un ampio campionamento di vini Italiani rappresentativi del prodotto al commercio e di origine certa. Questi vini sono stati analizzati entro l'autunno 1999. I dati sono stati ulteriormente integrati con quelli dei vini presentati alla Mostra dei Vini del Trentino dell'anno 2000, analizzati subito dopo il campionamento. Complessivamente, sono quindi stati considerati n.303 campioni di vini italiani, così suddivisi:

- rossi (133): Amarone Valpolicella (8), Bardolino Rosso (12), Lago di Caldaro (2), Montepulciano d'Abruzzo (8), Oltrepò Pavese Bonarda (2), Oltrepò Pavese Buttafuoco (3), Recioto Valpolicella (6), Salento Primitivo (3), Taurasi (5), Teroldego Rotaliano (8), Trentino Cabernet (8), Trentino Cabernet Sauvignon (5), Trentino Lagrein (9), Trentino Marzemino (21), Trentino Merlot (8), Trentino Pinot nero (11), Trentino Rosso (6), Valpolicella Classico (6), Valtellina Sforzato (2);
- rosati (27): Bardolino Chiaretto (6), Garda Chiaretto (9), Lagrein Kretzer (9), Valdadige Schiava (3).
- bianchi (118): Cialla Bianco (1), Collio Tocai Friulano (11), Collio Malvasia (5), Collio Ribolla Gialla (2), Collio Sauvignon (1), Fiano d'Avellino (5), Greco di Tufo (5), Trentino Chardonnay (17), Trentino Nosiola (8), Trentino Moscato Giallo Secco (8), Trentino Müller-Thurgau (15), Trentino Pinot Bianco (8), Trentino Pinot Grigio (18), Trentino Traminer Aromatico (6), Trentino Sauvignon (3), Verdicchio dei Castelli di Jesi (5);
- liquorosi (25): Marsala (8), Trentino Vendemmia Tardiva (4), Trentino Vino Santo (4), Verduzzo di Cialla (2), Vernaccia di Oristano (7).

Per la verifica dell'effetto della chiarifica con bentonite sul colore dei vini bianchi, sono stati prelevati dalla Cantina IASMA, alla svinatura, tre damigiane da 15 L per le varietà Müller Thurgau, Moscato Giallo e Incrocio Manzoni. Dopo 4 giorni di conservazione in cella frigo a 4°C, sono stati travasati per eliminare la feccia, e sono state trasferite 18 aliquote da 700 mL in bottiglie da 750 mL. In ciascuna bottiglia sono state aggiunte tre dosi (25-50-100 g/hL) di sei diverse bentoniti commerciali: a) Bentonite super (AEB), b) Bentolit (Esseco), c) Flottobent (Vason), d) Bentonite camp. L. (Vason), e) Plusgran (Vason), f) KWK-Plurbenton, Bentonite granulare americana (Esseco). Le bottiglie sono state chiuse con tappo a vite per evitare ossidazioni, sottoposte ad agitazione e messe a riposo in cella refrigerata, assieme ad un testimone non trattato. Dopo dieci giorni, su ciascun campione sono state fatte le misure colorimetriche usuali, e sono stati inoltre calcolati i valori di ΔE^* e Δh rispetto al testimone.

2.3 Confronto tra L*, C*, h ed altri indici di uso corrente

Al fine della verifica delle correlazioni tra la misura proposta ed i metodi usuali in enologia, sono state fatte anche le letture delle assorbanze alle lunghezze d'onda consigliate dall'O.I.V., di 420, 520 e 620 nm, su spettrofotometro Hitachi U-2000.

Da queste letture spettrofotometriche, effettuate su cella da 1 mm per i vini rossi e da 10 mm per i vini bianchi, e riportate poi entrambe al valore convenzionale di 10 mm, sono state ricavate la intensità colorante secondo il metodo di Sudraud modificato da Glories [Glories, 1984; O.I.V., 1990] $I=d_{420} + d_{520} + d_{620}$ ed i più comuni indici di descrizione della tinta di uso corrente, ossia il rapporto proposto da Sudraud ed attualmente ancora adottato dall'O.I.V. [Sudraud, 1958; O.I.V., 1990] $tinta=d_{420}/d_{520}$, seguiti da quelli suggeriti da Di Stefano [Di Stefano et al., 1989] $tinta=(d_{420}-d_{520})/d_{520}$, e da Glories [Glories, 1984] $dA\%=[d_{520}-0.5(d_{420}+d_{620})]*100/d_{520}$, ed infine dalla nuance calcolata secondo il vecchio metodo O.I.V. [O.I.V., 1978] $nuance=arctan(d_{520}-d_{420})$. Le correlazioni tra i parametri C* ed I, e tra i valori di h con i quattro indici sopra richiamati, sono state verificate su un campione di 81 vini rossi nazionali del commercio, relativi a 12 diverse DOC, e scelti in modo da coprire tutta la gamma delle caratteristiche cromatiche tipiche dei vini rossi.

3. Risultati e discussione

Lo Spazio scelto, CIE *L*C*h*, è quello che concettualmente più si avvicina alla terminologia impiegata dalle metodiche rapide usuali. I parametri di misura del colore che meglio si prestano all'utilizzo in enologia sono quindi:

- *Luminanza* (L*): indica la diversa intensità di luce, ossia di quanto la tinta è diluita con il nero. Varia da zero (nero) a 100 (bianco)
- *Saturazione* (Chroma, C*): indica di quanto la tinta pura è diluita con il bianco. Varia da zero (bianco) a 100 (colori spettrali puri, luci monocromatiche)
- *tinta* (hue, h) = definisce la tonalità del colore (rosso, giallo, verde, azzurro). E' un angolo, si misura in gradi.

Il concetto di tinta può essere considerato sostanzialmente analogo a quello correntemente in uso in enologia, ed anche le misure della saturazione o del croma sono facilmente riconducibili al concetto di intensità colorante, di abituale utilizzo enologico. Dal momento che la L* e la C* sono strettamente correlate, ed essenzialmente in maniera lineare per i vini rossi e rosati (rispettivamente r=0.975 , r=0.972) [Rottensteiner, 2000], per questi prodotti è possibile considerare principalmente le due misure C* ed h, che rappresentano la informazione essenziale, ed in termini del tutto paralleli a quelli rispettivamente di intensità colorante e di tinta già adottati in enologia.

Questa approssimazione può essere suggerita anche per i vini bianchi e liquorosi, per i quali però la correlazione tra L* ed h è un po' meno stretta r=0.815 [Rottensteiner, 2000].

Questi parametri si possono ottenere per lettura diretta sui vini, senza nessuna preparazione preventiva né diluizione nel caso di campioni limpidi, e dopo semplice filtrazione nel caso di campioni velati, utilizzando il set di celle di diverso cammino ottico fornite a corredo della strumentazione.

3.1 Carta dei vini rossi

La figura 1 mostra in alto la distribuzione dei campioni rappresentativi di 10 importanti Denominazioni di Origine italiane, ed in basso la distribuzione dei campioni di nove denominazioni presenti alla Mostra dei Vini del Trentino 2000.
Nelle condizioni di misura, la saturazione assume valori nel range compreso tra 15 e 60, mentre la tinta si distribuisce nell'intervallo 5-45.
Questa figura mostra chiaramente come ogni tipologia di vino trovi una sua collocazione tipica, che può essere dovuta sia ai diversi vitigni impiegati, ma anche sicuramente alle diverse combinazioni tra vitigno e territorio, ed alle tecnologie di produzione previste dai diversi disciplinari, come si vede ad esempio dalla diversa collocazione dei vini Bardolino Rosso, Valpolicella Classico, Amarone Valpolicella e Recioto Valpolicella.
Per quanto riguarda una possibile interpretazione dei valori cromatici in relazione alle caratteristiche compositive dei vitigni, ai valori di bassa saturazione ($C^* = 15$-30) troviamo i vini caratterizzati da bassa o media intensità colorante, ossia quelli caratterizzati da valori inferiori alla media di pigmenti antocianici, mentre sui valori medi ($C^* = 30$-40) od elevati ($C^* = 40$-60) di saturazione troviamo i vini meglio dotati di antociani. La tinta permette di distinguere bene i vini che assumono una tonalità di colore con un significativo contributo di una componente "gialla" , essenzialmente per una dotazione di tannini piuttosto elevata rispetto agli antociani ($h = 25$-45) rispetto a quelli dove è il rosso degli antociani a prevalere ($h = 5$-25).
Le caratteristiche cromatiche misurate sono state utilizzate per meglio definire la descrizione del colore dei vini della istituenda denominazione di origine "Trentino Superiore", descrizione peraltro prevista in tutti i disciplinari di produzione di vini a D.O.C. ed I.G.T. Il colore tipico dei vini elaborati con le varietà autoctone Teroldego, Marzemino e Lagrein, che occupano la parte in basso a destra del diagramma C^*-h, viene descritto come "rosso rubino con riflessi violacei, da media ad alta intensità", quindi distinto dal colore tipico dei prodotti elaborati a partire da vitigni bordolesi, quali il Cabernet Franc, Cabernet Sauvignon, il Merlot ed i loro uvaggi, nella parte centrale destra del diagramma C^*-h, e descritto come: "rosso rubino, da media ad alta intensità, tendente al granato con l'invecchiamento". A sua volta, il colore dei vini Pinot nero, che occupano la parte a sinistra in alto del diagramma C^*-h, viene descritto come: "rosso granato, talvolta con riflessi aranciati, da bassa a media intensità". Si vede quindi come la produzione di carte di colore che descrivano la collocazione dei vini delle diverse tipologie produttive facilita grandemente la individuazione delle caratteristiche tipiche del prodotto, anche in maniera comparativa con quelle di altri prodotti ben noti, e quindi agevola la individuazione e l'uso di una terminologia descrittiva appropriata.

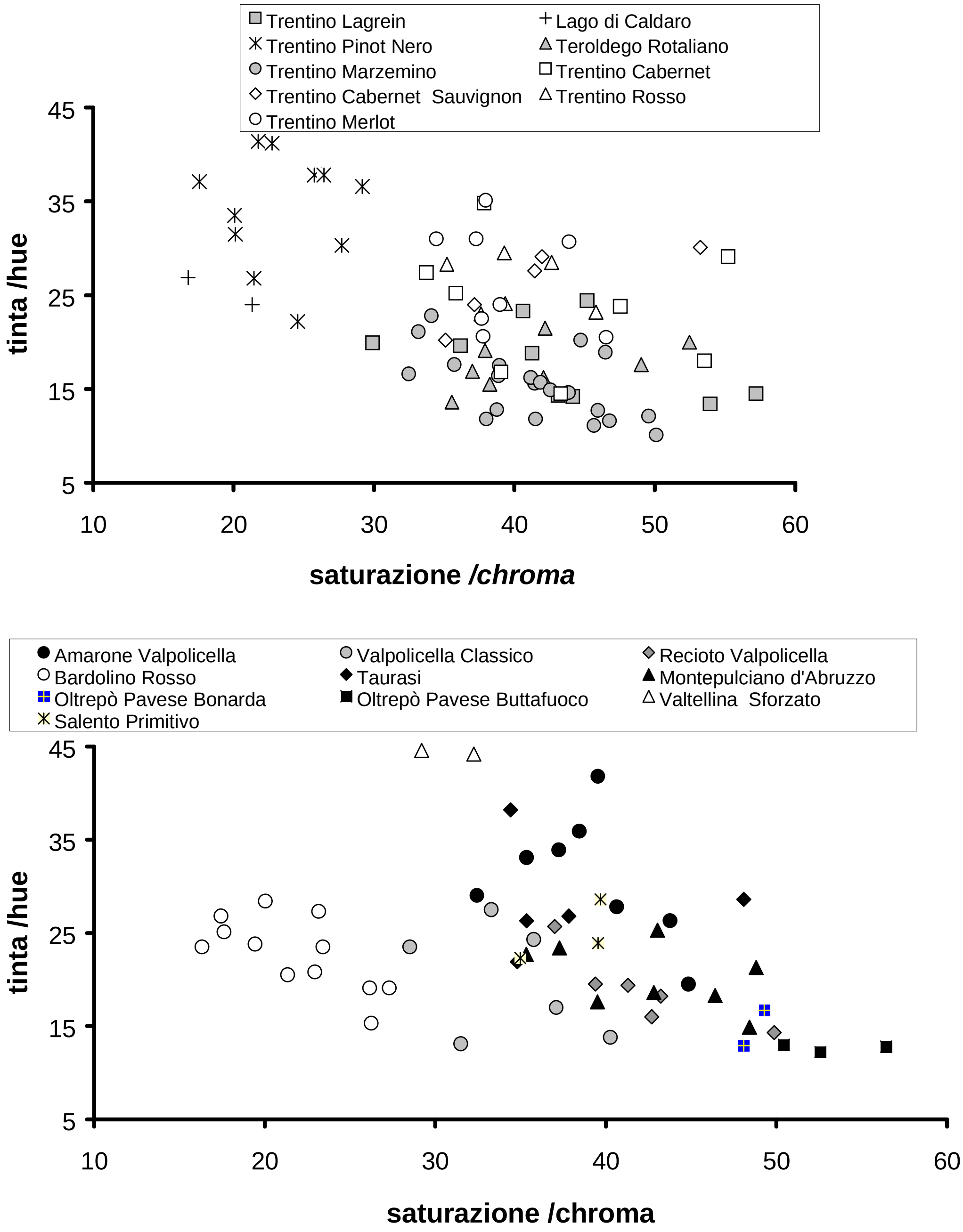


Fig. 1 - Il colore dei vini rossi

3.2 Carta dei vini rosati

Anche nel caso dei vini rosati (fig. 2), si vede chiaramente come i vini tendano a posizionarsi in zone diverse del diagramma in funzione della tipologia di prodotto, essendo ben diverse ad esempio le collocazioni di un Lagrein Kretzer rispetto a quello di un vino Garda Chiaretto. E' già stato dimostrato come il colore possa influenzare fortemente la valutazione dell'aroma nella analisi sensoriale del vino rosato [Bosso et al., 1999], quindi in questo caso l'enologo potrebbe cercare di ottimizzare la tecnica di produzione, entro l'intervallo di tipicità, per spostarsi verso le caratteristiche che favoriscono un apprezzamento da parte del consumatore.

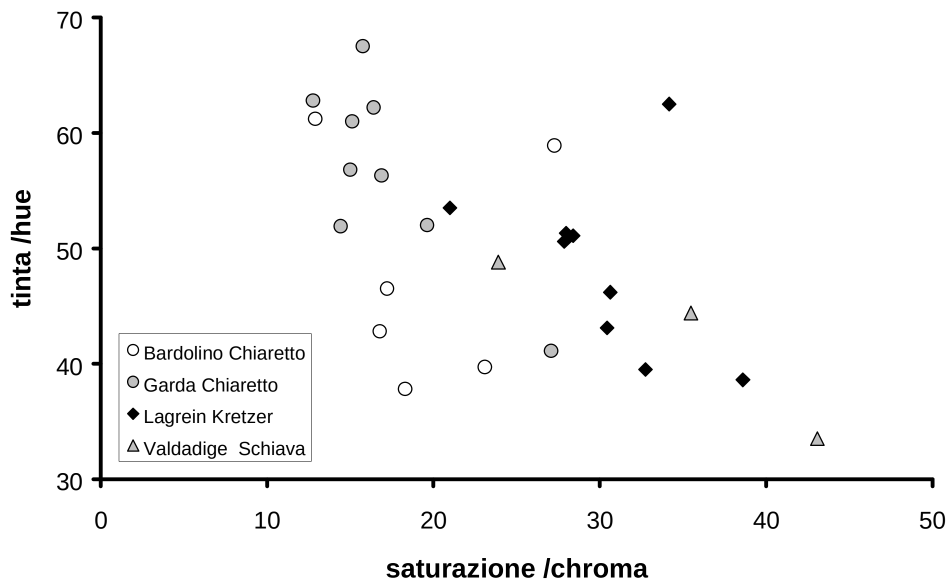


Fig. 2 - Il colore dei vini rosati

3.3 Carta dei vini bianchi

Anche nel caso dei vini bianchi (fig. 3) i vini di una stessa tipologia tendono a raggrupparsi in una specifica zona del diagramma C*-h, sia pure con una maggiore dispersione rispetto ai vini rossi o rosati. Nelle condizioni di misura, si ottengono valori di C* compresi tra 5 e 20, e di h tra 95 e 103. In questo caso, la maggior parte dei campioni hanno C* eguale od inferiore a 12; si posizionano invece nella parte destra del diagramma i vini caratterizzati da maggiore intensità di colore, come ad esempio i vini della tipologia Trentino Traminer aromatico, alcuni vini Campani (Greco di Tufo, Fiano di Avellino) e friulani (Cialla bianco, Collio Sauvignon), ed una parte dei campioni di Verdicchio.

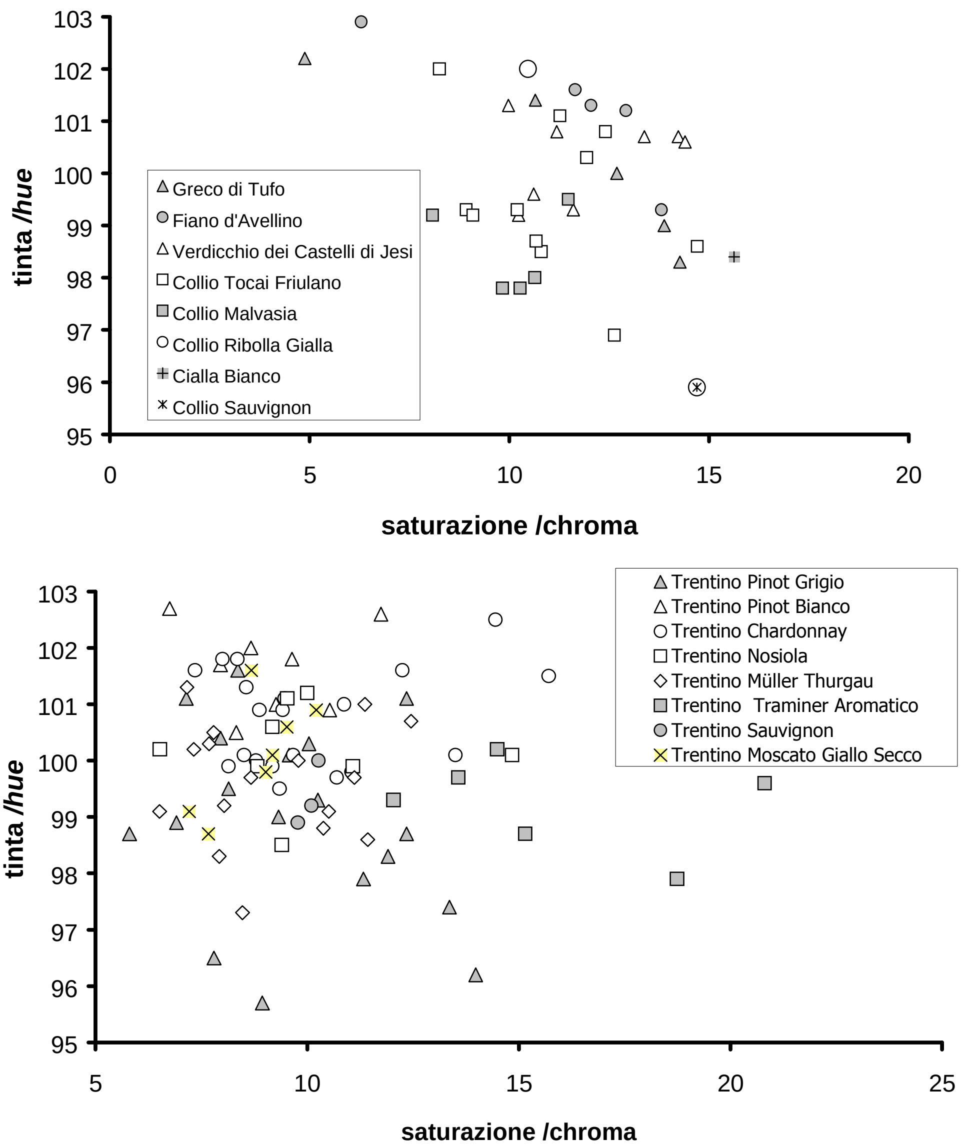


Fig. 3 - Il colore dei vini bianchi

La collocazione nella parte bassa del diagramma, con valori di h=95-99, può essere associata a quei vini che possono assumere dei riflessi aranciati o ramati, quali il Collio Malvasia o il Trentino Pinot grigio. Nella parte alta del diagramma si situano invece quelle tipologie di vino che si scostano dalla media per avere, almeno in una parte dei campioni, una sfumatura verso il verde rispetto alla media

dei vini bianchi, come è il caso del Trentino Pinot bianco e di una parte dei campioni Trentino Chardonnay.

Analogamente a quanto fatto per i rossi, il nuovo disciplinare della denominazione Trentino Superiore è stato impostato avendo ben presenti queste caratteristiche intrinseche del prodotto: descrive infatti come tipico colore del Pinot bianco "giallo paglierino, talvolta con riflessi verdi, da bassa a medio-bassa intensità", del Pinot grigio "giallo paglierino, talvolta con riflessi aranciati o ramato, da bassa a medio-bassa intensità", del Traminer aromatico "da giallo paglierino a giallo oro, di media intensità". Risulta perfino ovvio osservare che la valutazione del colore mediante la misurazione della assorbanza alla sola lunghezza d'onda di 420 nm, metodo usuale per i vini bianchi, al contrario della misura tristimolo, non fornisce nessuna informazione utile a descrivere questa ricchezza di tonalità cromatiche.

3.4 Carta dei vini liquorosi

Se disponiamo su un unico diagramma C*-h i vini bianchi insieme ai vini liquorosi, vediamo che essi occupano uno spazio continuo con C* da 5 a 90, e con h che varia in diminuzione al crescere di C*, con valori da 103 a 60 (fig. 4). Ai due estremi troviamo i vini bianchi secchi ed il Marsala. Le diverse tipologie del prodotto si distanziano via via maggiormente dalla zona tipica dei vini bianchi secchi, mano a mano che la tecnica di produzione si sposta in maniera più pesante verso quella dei vini liquorosi. Troviamo quindi ad esempio i vini della tipologia Trentino Vendemmia Tardiva e il Verduzzo di Cialla, seguiti dalla Vernaccia di Oristano, dal Trentino Vino Santo ed infine dal Marsala. Questa dispersione dei valori descrive bene quindi la esistenza di una ampia gamma di colorazioni che vanno dal giallo oro fino all'ambrato intenso ed al bruno, talvolta con riflessi aranciati, solitamente ad alta (h=60-90) o medio-alta (h=30-60) intensità. Anche in questo caso, le informazioni ottenute sono quindi chiare e ben interpretabili, e decisamente più informative del metodo usuale della misura della assorbanza a 420 nm. Per questa speciale categoria di vini il colore rappresenta un elemento qualitativo particolarmente importante, tanto da spingere molti produttori a scegliere un contenitore di vetro bianco, al fine di far percepire al consumatore le caratteristiche cromatiche.

3.5 Relazioni tra i parametri tristimolo e quelli di uso corrente per i vini rossi

Mentre risulta chiaro dalla trattazione precedente come le informazioni ottenibili con la misura tramite colorimetro tristimolo siano molto più approfondite ed informative rispetto al metodo di uso corrente per la descrizione dei vini bianchi e liquorosi, per i vini rossi la situazione è leggermente più complessa.

Per quanto riguarda la misura della intensità di colore, la intensità colorante adottata dall'OIV [O.I.V., 1990] come metodo usuale, ossia calcolata su tre lunghezze d'onda (420, 520 e 620 nm) è molto ben correlata alla C* (e quindi anche alla L*). Questo indica quindi una buona correlazione dei due metodi per la misura della intensità di colore.

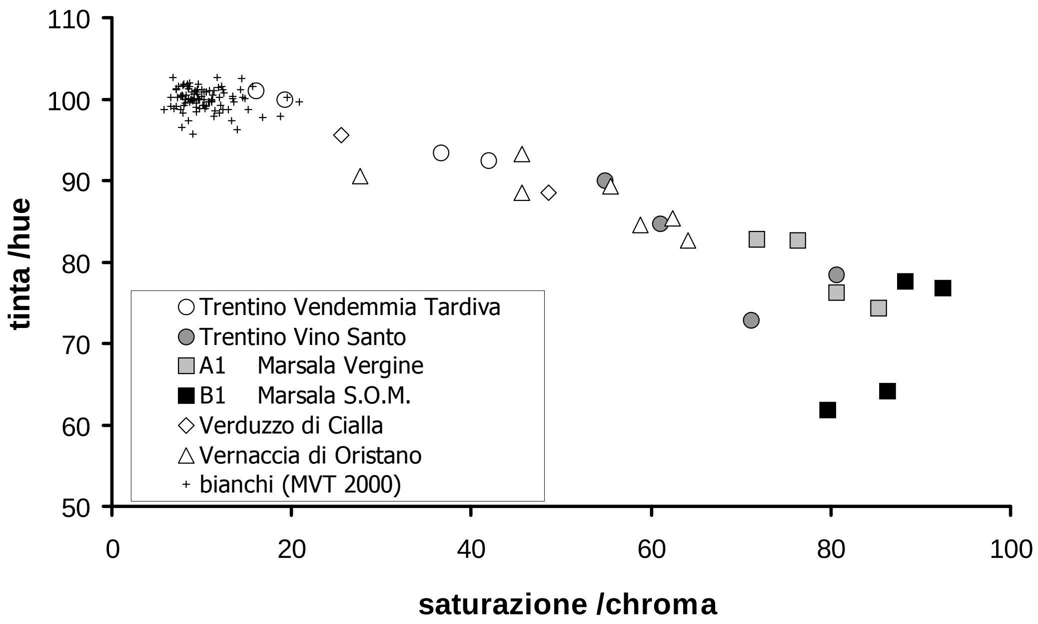


Fig. 4 - Il colore dei vini liquorosi

Risulta invece decisamente più critica la misura della tinta con i metodi semplificati di uso corrente. Rispetto al valore di h, preso come riferimento, la correlazione decresce nell'ordine per il rapporto proposto da Sudraud (tinta=d_{420}/d_{520}, r=0.8931), seguito da quello suggerito da Di Stefano (tinta=$(d_{420}-d_{520})/d_{520}$, r=0.8669), da Glories (dA%=$[d_{520}-0.5(d_{420}+d_{620})]*100/d_{520}$ r=0.8202), ed infine dalla nuance calcolata secondo il vecchio metodo O.I.V. (nuance=arctan($d_{520}-d_{420}$), r=0.7927). Risulta accertato quindi che vi possono essere per tutti i metodi proposti, ed in misura accentuata per le ultime due metodiche, degli scostamenti molto importanti tra la descrizione ottenuta con i metodi semplificati, ed i valori più rigorosi ed affidabili ottenuti tramite colorimetro tristimolo, come chiaramente visualizzato in figura 5.

3.6 Applicazione della misura di differenza di colore

Un altro ed importante motivo per utilizzare la tecnica del colorimetro tristimolo è rappresentato dalla possibilità di effettuare misure di differenza tra campioni. Nell'esempio considerato, si sono chiarificati in scala di laboratorio tre diversi vini bianchi con dosi crescenti (25, 50 e 100 g/hL) di sei diverse bentoniti commerciali. Il diagramma di fig. 6 riporta, nel caso dell'Incrocio Manzoni, l'effetto del trattamento sul colore; i risultati ottenuti erano comunque equivalenti sulle tre

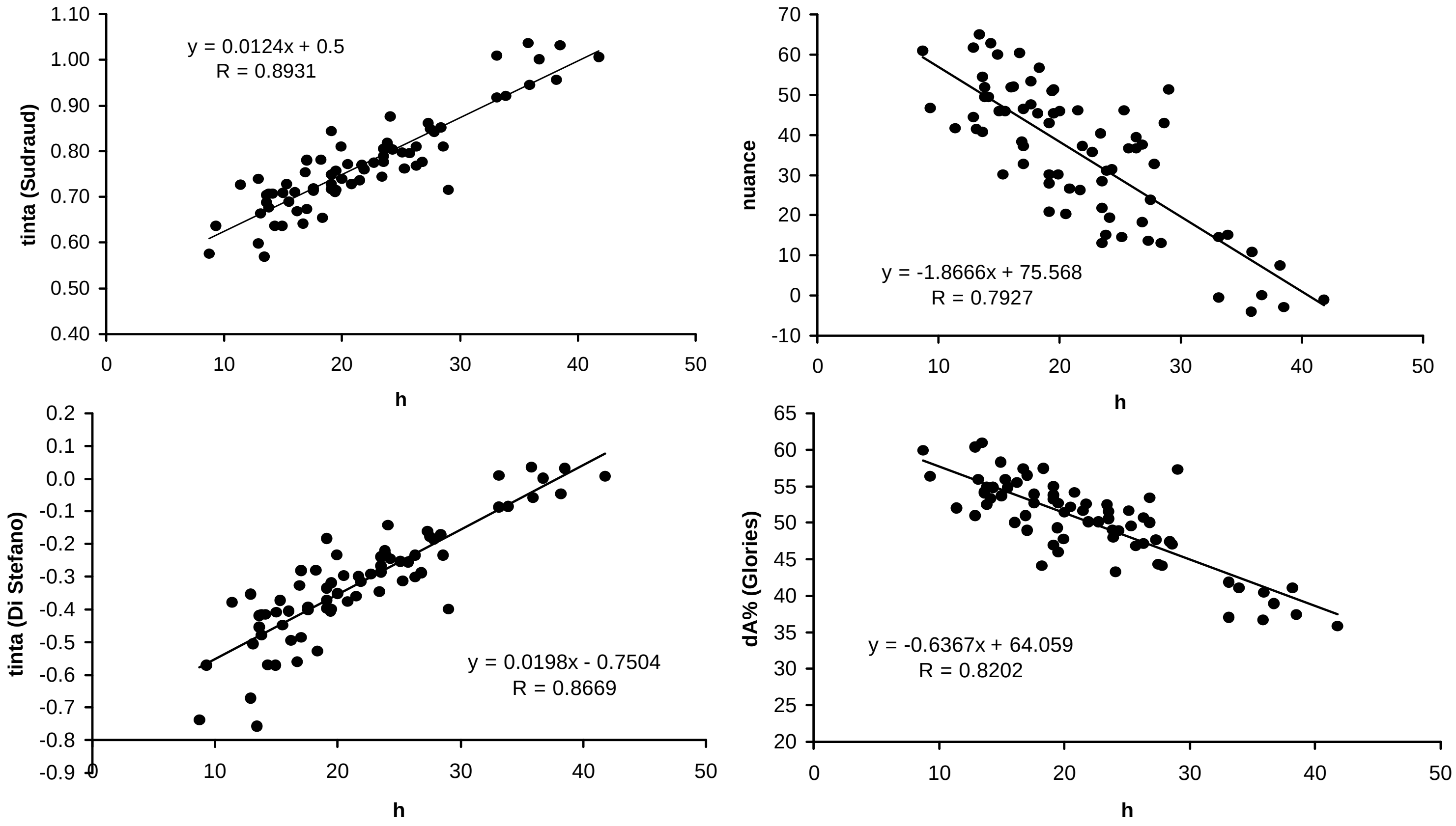


Fig. 5 - Verifica del grado di correlazione tra le misure semplificate tradizionali della tinta dei vini rossi, e la tinta ottenuta col metodo tristimolo. Per la definizione dei diversi indici, si rimanda alla sezione materiali e metodi.

prove. Limitandosi a discutere la differenza globale di colore, possiamo vedere che le bentoniti testate causano un ΔE* che cresce linearmente con il dosaggio impiegato. Si possono individuare dei prodotti in grado di asportare maggiormente il colore (codificati come f, c, d in fig. 6), distinguibili da altri che anche ai dosaggi elevati non provocano modifiche sostanziali del colore (b in particolare). La chiarifica effettuata con la bentonite "b" a 100 g/hL incide sul colore per meno della metà di quella con la bentonite "f" a 25 g/hL. La misura indica quindi che ci sono dei prodotti particolarmente rispettosi del colore, mentre ne esistono altri che sono più indicati quando si voglia correggere una colorazione eccessiva od atipica. Il valore di ΔE* (e quello di altre misure di differenza di colore, qui non ulteriormente discusse) misurato può venire correlato alla valutazione sensoriale, per cui in sede di ottimizzazione del colore di un vino è possibile ad esempio seguire le fasi di lavorazione, e giudicare se la variazione causata da ciascuna operazione unitaria avrà o meno una importanza tecnologica.

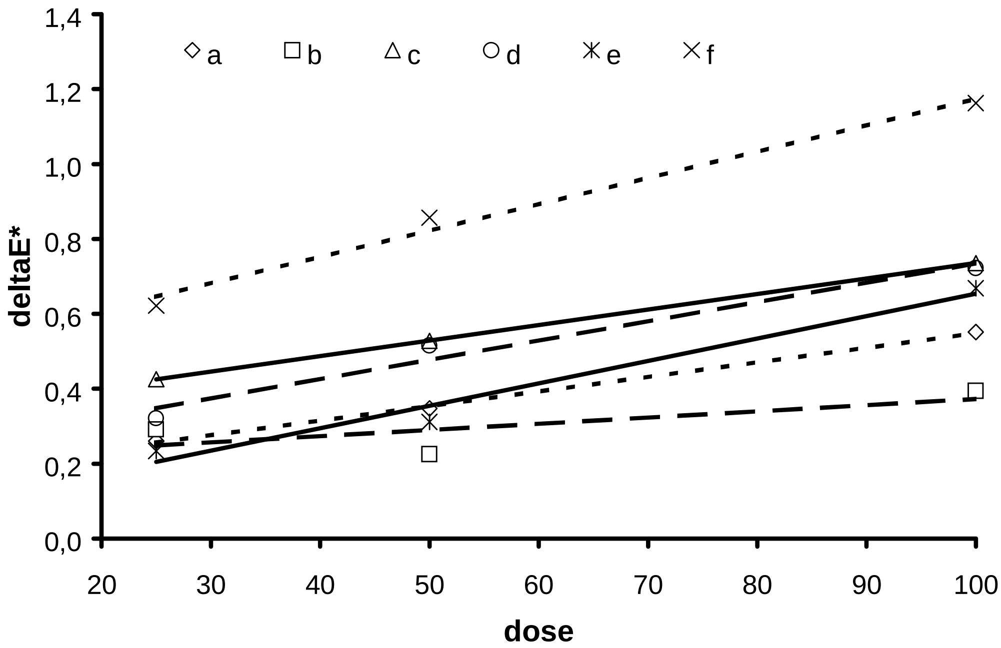


Fig. 6 - Effetto della chiarifica con bentonite, a diversi dosaggi su un vino bianco della varietà Incrocio Manzoni. Il parametro che viene variato in maniera più significativa è la C*. Il diagramma mostra la differenza di colore ΔE* rispetto al testimone non trattato. Per la codifica delle diverse bentoniti, vedi la sezione materiali e metodi.

4. Conclusioni

I parametri che descrivono il colore sono dei descrittori importanti della qualità di un vino che rispecchiano l'origine varietale e tecnologica. L'uso di metodi di misura appropriati permette di evidenziare e documentare in maniera estremamente chiara le caratteristiche di ciascun prodotto. In questa sperimentazione sono state approntate delle carte del colore dei vini che descrivono le caratteristiche di saturazione e tinta (C*/h) separatamente per ciascuna tipologia di vino (vini rossi, vini rosati, vini bianchi e vini liquorosi), e mostrano la collocazione numerica di centinaia di campioni di importanti vini Italiani a denominazione.

L'applicazione inoltre delle tecniche di colorimetria tristimolo sui vini della Mostra dei Vini del Trentino (2000), nei quali la tecnica è stata impiegata per impostare una esatta descrizione delle caratteristiche cromatiche dei vini della istituenda nuova denominazione di origine "Trentino Superiore", assieme agli altri esempi applicativi qui discussi, dimostra in maniera evidente che la tecnica è estremamente pratica ed informativa. Essa può quindi essere proposta come metodo rapido in alternativa agli attuali metodi semplificati in uso corrente per la misura del colore dei vini.

Tale metodo permette facilmente di riconoscere, di ciascun vino, le caratteristiche particolari e tipiche che sono il prodotto della varietà, della sua interazione con l'ambiente, e della tecnologia di produzione.

Vale la pena in chiusura di questa trattazione, sottolineare come sia importante per il progresso dell'enologia acquisire la tecnica di misura del colore tramite colorimetria tristimolo, in quanto:

- permette di misurare con precisione le caratteristiche quantitative e qualitative del colore, <u>anche nel caso dei vini bianchi e dei vini liquorosi</u>
- è di facile ottenimento e di basso costo, e <u>si presta ad essere inserita tra le misure di utilizzo routinario, sostituendo gli attuali metodi di uso corrente</u>
- serve quale guida per individuare la tipicità e per selezionare le <u>scelte produttive</u> che la valorizzano
- permette di fare delle <u>misure di differenza di colore</u>, ossia delle comparazioni quantitative tra il colore di due campioni, il che risulta importante per supportare la valutazione sensoriale, per verificare la corrispondenza di un campione, per documentare l'effetto di una tecnica enologica, etc.

Di conseguenza, i principali vantaggi che possono derivare dalla applicazione della tecnica di colorimetria tristimolo rispetto agli attuali metodi semplificati in uso corrente per la misura del colore dei vini sono:

- maggiore accuratezza per documentare e comparare il colore
- maggiore precisione, possibilità di evidenziare anche piccoli scostamenti, per misurare con esattezza l'effetto delle pratiche enologiche
- capacità di leggere la tinta di ogni campione, inclusi i vini bianchi e i vini liquorosi per i quali il metodo di uso corrente è palesemente inadeguato
- è una misura rapida, economica, di facile interpretazione

Ringraziamenti

Si ringrazia Carla Sanchez dell'Unità Operativa Chimica delle Bevande e degli Alimenti del Dipartimento Laboratorio Analisi e Ricerche, IASMA, per la collaborazione alla realizzazione delle misure.
Si ringraziano vivamente i numerosi tecnici del vino e le aziende che hanno gentilmente messo a disposizione i campioni di vino delle diverse Denominazioni di Origine, che hanno reso possibile la predisposizione di una prima carta del colore dei vini italiani, ed in particolare:
Enol. G. Avanzi, Cantine Avanzi, Polpenazze sul Garda
Dr. E. Bona, Consorzio di Tutela Vini del Trentino, Trento
Prof. A. Farris, Università di Sassari, Sassari
Dr. De Luca e Dr. Scarinci, Centro Enologico Meridionale, Ortona
Enol. E. Fasoletti, Consorzio Tutela Vini Valpolicella, San Floriano
Prof. A. M. Franco, Università di Sassari, Sassari
Enol. G. Liut, Consorzio Tutela Bardolino
Dr. F. Lombardi, Consorzio Tutela Oltrepò Pavese, Broni
Dr. M. Malison, Consorzio Colli Orientali del Friuli, Gorizia
Dr. V. Melia, Istituto Regionale della Vite e del Vino, Palermo
Dr. G. Martuscello, Presidente A.E.I. Campania
Enol. Ninniri, Tenute Sella & Mosca S.p.A., Alghero
Dr. E. Novello delle Cantine Fratelli Bolla S.p.A., Pedemonte
Enol. C.A. Panont, Consorzio per la tutela dei vini di Valtellina
Dr. P. Rapuzzi, Azienda Agricola Ronchi di Cialla, Prepotto
Kellermeister T. Rottensteiner, Cantina Rottensteiner, Bolzano
Prof. G. Spagna, Università di Catania, Catania

Bibliografia

1. Bosso, A., Cravero, M. C., Ubigli, M. (1999), Alcune osservazioni sull’influenza del colore sulla valutazione edonistica di vini Chiaretto Bardolino Doc annata 1996, Vignevini, (5): 88 - 93
2. Brochet, F. (2001) La dégustation. Etude des représentations des objects chimiques dans le champ de la conscience, Prix Coup de Coeur Académie Amorim (http://www.academie-amorim.com/laureat_2001/brochet.pdf)
3. Brochet F., Dubourdieu D. (2001) Wine descriptive language supports cognitive specificity of chemical senses” Brain and Language, 77(2): 187 - 196
4. Di Stefano R., Cravero M.C. (1989) I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi. L’Enotecnico, (10): 81-87
5. Glories Y (1984) La couleur des vins rouges. 2me partie. Measure, origine et interpretation. Conn. Vigne Vin, (18): 253-271.
6. Mattivi f., Rottensteiner H., Tonon D. (2001) Osservazioni con la tecnica della colorimetria tristimolo sul colore delle soluzioni idroalcoliche di antociani. Riv. Vitic. Enol., 2, 3-25.

7. Morrot G., Brochet F., Dubourdieu D. (2001) The color of odors", Brain and Language, 79(2): 309 - 320
8. O.I.V. (1978) Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts, Methode A0.
9. O.I.V. (1990) Caractéristiques chromatiques. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts, 31-32.
10. Rottensteiner H. (2000) Metodi di misura oggettiva del colore di prodotti enologici - Methoden der objektiven Farbmessung auf Önologischen Produkten. Tesi Fachhochschule Wiesbaden, Fachbereich Weinbau und Getränketechnologie - Corso di Studi Superiori in Viticoltura ed Enologia, San Michele all'Adige.
11. Sudraud P. (1958) Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. Annales de Technol. Agric., 7, 203-208.

Controllo colorimetrico dei vini durante il processo di vinificazione

GIUSEPPE MIGNEMI
AILUN
Via della Resistenza, 39 – Nuoro, Tel: 0784 226200 – 0784 241708,
Fax: 0784 203158 – 0784 241720
gmignemi@ailun.it

1. Introduzione

Il colore del vino costituisce una caratteristica peculiare, quella di più immediata individuazione da parte del consumatore, ed è legata alla qualità del prodotto. I risultati dell'analisi sensoriale hanno identificato il colore come uno dei parametri principali presi in considerazione per l'identificazione e la valutazione comparativa dei vini.
La conoscenza approfondita della composizione del vino in termini di sostanze coloranti, della loro interazione con gli altri composti presenti in esso e la comprensione dei meccanismi con cui tali sostanze passano dall'uva al mosto durante la macerazione ed evolvono poi durante la maturazione del vino, è di fondamentale importanza per il controllo della qualità del prodotto. Le dinamiche chimiche di tali composti hanno come risultato macroscopico e di più immediata individuazione la variazione del colore del mosto prima e del vino poi [1].
Ha quindi grande importanza cercare di comprendere come e quanto le diverse condizioni produttive influiscano sul colore del prodotto finale, e in che misura sia possibile tenerle sotto controllo in vista di una standardizzazione del colore di uno stesso vino in annate successive.
La valutazione e la classificazione del colore del vino avvengono, in sede di commissioni di assaggio, in maniera soggettiva, sulla base di categorie cromatiche visuali predefinite. Tali categorie sono inoltre utilizzate nei disciplinari di produzione per la definizione della tipicità del prodotto.
D'altra parte un controllo del colore basato sulla sola analisi sensoriale risente della soggettività del giudizio, e non consente la confrontabilità nel tempo e nello spazio dei risultati. Tali caratteristiche sono invece assicurate da procedure strumentali oggettive di misura del colore.
Lo studio nel seguito presentato è partito da queste esigenze. Fondandosi sulla definizione e sulla successiva utilizzazione di una procedura di misura strumentale standardizzata [2] basata sull'adozione delle coordinate di colore CIELAB [3] [4] [5] e sulla precisa individuazione delle condizioni di misura, si è realizzato, col coinvolgimento di alcune aziende vitivinicole, un monitoraggio sistematico *in situ* delle caratteristiche cromatiche del vino durante la sua produzione, e durante la fase di conservazione successiva all'imbottigliamento.

2. Materiali e metodi

La misura del colore è internazionalmente basata sulle raccomandazioni della Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) [3] e prevede, a partire dalla misura dell'intero spettro di trasmittanza dell'oggetto colorato nella regione del visibile, la sua descrizione in termini di tre grandezze. Il documento definisce (tramite tabelle) illuminanti standard, osservatori standard e geometrie di misura che consentono, insieme con lo spettro di trasmittanza, il calcolo dei tre valori tristimolari X, Y e Z. A partire da essi è possibile il calcolo delle tre coordinate di colore CIELAB: L*, a* e b* (o, in alternativa, L*, C* ed h, perfettamente equivalenti). In particolare la raccomandazione suggerisce l'uso dell'illuminante D65, dell'osservatore standard 1964 e della banda spettrale 360-830 nm, con intervallo di campionamento pari a 1 nm.

La normativa europea relativa alla misura del colore del vino [6] prevede invece due metodi, uno di riferimento ed uno usuale. Il metodo di riferimento prevede il calcolo dei valori tristimolari X, Y, Z, ma sulla base di misure di trasmittanza a quattro sole lunghezze d'onda (Tabella 1). Il colore viene poi espresso in termini di tre grandezze: luminosità relativa (valore di Y espresso in percentuale), e lunghezza d'onda dominante e purezza, calcolate sulla base di un procedimento grafico che utilizza diagrammi cromatici forniti con le norme e facenti riferimento all'illuminante C e all'osservatore standard CIE 1931 [3] [7]. Nel caso del metodo usuale sono definite le due grandezze intensità e tonalità sulla base della misura dell'assorbimento a tre lunghezze d'onda (Tabella 1). Il colore è definito da queste sole grandezze.

Tab. 1 – Formule per la misura del colore del vino secondo il Regolamento (CEE) N. 2676/90

Metodo di riferimento	Metodo usuale
VALORI TRISTIMOLARI	
$X = 0{,}42 \cdot T_{625} + 0{,}35 \cdot T_{550} + 0{,}21 \cdot T_{445}$	INTENSITA' $I = A_{420} + A_{520} + A_{620}$
$Y = 0{,}20 \cdot T_{625} + 0{,}63 \cdot T_{550} + 0{,}17 \cdot T_{495}$	TONALITA' $N = A_{420} / A_{520}$
$Z = 0{,}24 \cdot T_{495} + 0{,}94 \cdot T_{445}$	

I due metodi di misura derivano da un documento dell'Office International de la Vigne et du Vin (OIV), ente che definisce le normative internazionali riguardanti i metodi di misura relativi al vino [8].

Per adeguarsi alle raccomandazioni CIE sopra citate [3], l'OIV ha in programma la definizione di un nuovo metodo ufficiale per la misura del colore del vino.

Qui di seguito sarà descritta una procedura proposta a questo scopo all'OIV [9], e che è stata utilizzata nel corso della sperimentazione. Essa è basata sull'adattamento ed ottimizzazione delle norme CIE al caso specifico del vino, secondo quanto suggerito da una serie di studi sui parametri più opportuni da adottare e sui fattori che possono influenzare la misura [10] [11].

La procedura prevede i seguenti parametri [2]:

- geometria di misura: trasmittanza normale/normale (0/0);
- banda spettrale di misura: 360-830 nm, con intervallo di campionamento pari a 1 nm e larghezza di banda spettrale pari a 1 nm. La banda di misura è usualmente ridotta al campo 380-780 nm, previa verifica che l'errore così introdotto nel calcolo delle coordinate di colore sia trascurabile con riferimento al livello di incertezza complessivo della misura [10];
- illuminante D65;
- osservatore standard supplementare CIE 1964;
- spessore fisico del campione di vino: 2 mm per vini rossi e rosati e 10 mm per vini bianchi;
- riferimento: acqua distillata;
- pretrattamento del campione: filtrazione con filtro di porosità 0,45 μm.

Il colore viene espresso tramite i valori delle coordinate CIELAB: L*, a*, b* o L*, C*, h. Il valore delle coordinate di colore deve essere accompagnato dall'espressione dell'incertezza nella misura, secondo quanto indicato dalle raccomandazioni internazionali [12].

Nel calcolo dell'incertezza si deve tenere conto sia degli errori strumentali che di quelli di misura. Inoltre se non è possibile rispettare qualcuno dei parametri previsti si richiede la verifica dell'effetto che l'errore introdotto con la modifica della procedura ha sul livello di incertezza complessivo.

E' opportuna inoltre la taratura degli spettrometri utilizzati, tramite l'uso di standard tracciabili (di trasmittanza, di lunghezza d'onda, di banda passante), nella prospettiva di una confrontabilità di misure effettuate in tempi diversi e su strumenti differenti [13].

Poiché il colore del vino e la sua misura sono condizionati da numerosi fattori di influenza, sia ambientali (temperatura, umidità, ecc.) [10] che di tipo chimico (pH, contenuto di anidride solforosa libera, ecc.) [1] è opportuno quando possibile misurarne e riportarne i valori insieme a quelli delle coordinate di colore, e registrare le condizioni di conservazione e manipolazione a cui è stato sottoposto il campione.

La procedura è stata utilizzata nell'ambito di uno studio dell'evoluzione cromatica del vino durante il processo di produzione, effettuato tramite misure in situ del colore di diverse masse lavorate con tecnologie differenti ed in evoluzione in vasi vinari di differente natura.

Le misure in situ sono state effettuate con uno spettrometro portatile dotato di rivelatore a serie di 1024 diodi, sorgente esterna e fibre ottiche aventi diametro del nucleo pari a 50 μm, per una risoluzione di circa 2,5 nm. Il livello di incertezza nella misure delle coordinate CIELAB con tale strumento e con l'utilizzazione della procedura di misura su descritta è stato valutato nell'ordine della prima cifra decimale. Le misure sono state ripetute in laboratorio con uno spettrofotometro da banco di elevate prestazioni ed hanno confermato quanto rilevato in situ. A queste ultime misure si farà riferimento nel seguito.

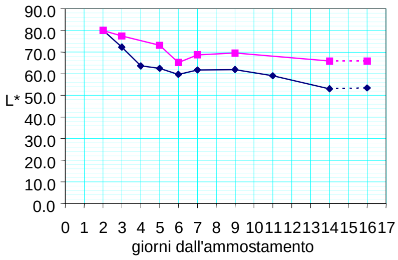
Lo studio è proseguito anche dopo l'imbottigliamento, con lo scopo di valutare l'effetto sul colore di differenti condizioni di conservazione.
Per la taratura degli spettrometri utilizzati si è fatto ricorso a filtri standard tracciabili, realizzati e certificati dal National Physical Laboratory (NPL): tre filtri di vetro di densità neutra per la scala delle intensità e un cristallo McCrone per la scala delle lunghezze d'onda e per la banda passante.
Per la valutazione dell'incertezza nel valore delle coordinate CIELAB ogni misura è stata ripetuta tre volte. Il valore riportato è quello dell'incertezza espansa, con fattore di copertura pari a 2, corrispondente ad un livello di confidenza di circa il 95% [12].
Le analisi chimiche a cui si farà riferimento nel testo sono state effettuate secondo i metodi ufficiali della normativa europea [6].

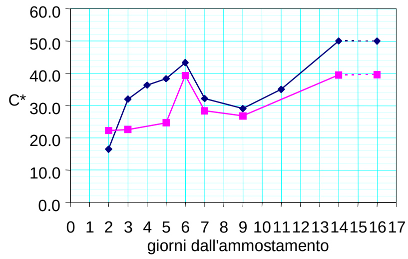
3. Risultati e discussione

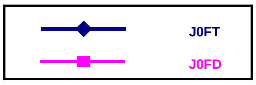
3.1. Monitoraggio in situ del colore del vino

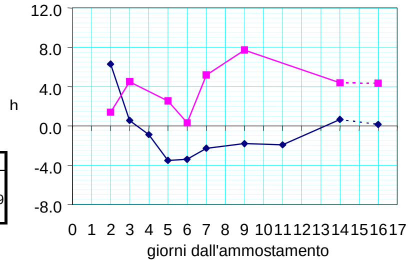
La macerazione costituisce il momento fondamentale per la formazione del colore del vino. Il contatto del mosto con le vinacce consente il passaggio da queste ultime al primo di tutte quelle sostanze che contribuiscono in definitiva alla formazione del colore: antociani in primo luogo, e poi tannini, procianidine, ecc.
Gli antociani in particolare sono i principali responsabili del colore rosso. Inizialmente si hanno in prevalenza antociani liberi (non legati ad altre molecole), che danno le sfumature violacee (rosso porpora) tipiche dei vini giovani. Essi sono presenti nel mosto e nel vino in varie forme in equilibrio tra loro, caratterizzate da diverse sfumature di colore. L'equilibrio è legato a vari fattori, tra i quali sono fondamentali il pH e il contenuto di anidride solforosa (SO_2) libera del vino, le variazioni dei quali hanno dunque una notevole influenza sul colore. Successivamente gli antociani tendono a polimerizzare ed a formare composti con altre molecole, in particolare i tannini, con la conseguente evoluzione del colore verso il rosso rubino prima e granato poi, fino all'assunzione di sfumature aranciate. Tali composti sono piuttosto stabili, e meno sensibili alle variazioni di pH e di SO_2 libera.
E' stata dunque riservata particolare attenzione al monitoraggio della fase di macerazione, attraverso il confronto di tecniche differenti, principalmente con riferimento alla loro capacità di estrazione di sostanze coloranti dalle bucce ed alla stabilità nel tempo del colore estratto.
A titolo di esempio si considera il caso di due differenti tecniche di macerazione utilizzate su una stessa partita di uve Cannonau vinificate in purezza (figura 1).
Si tratta in entrambi i casi di una macerazione con controllo della temperatura di fermentazione (T < 30°C) in fermentini da 35 hl, della durata di 14 giorni. In un caso (J0FT in figura 1) il mosto è stato sottoposto ad un programma di follature giornaliere, nell'altro (J0FD in figura 1) è stata invece utilizzata la tecnica del délestage, consistente nella operazione quotidiana di travaso con aerazione della

massa in fermentazione e successivo reinserimento nel fermentino originario di macerazione.



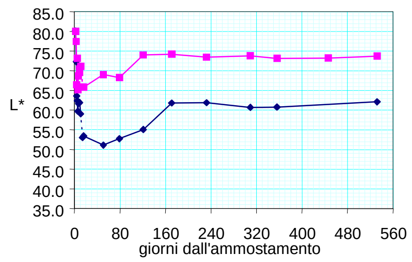


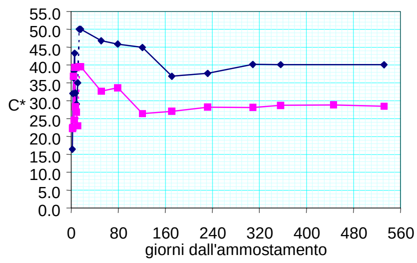


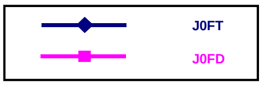


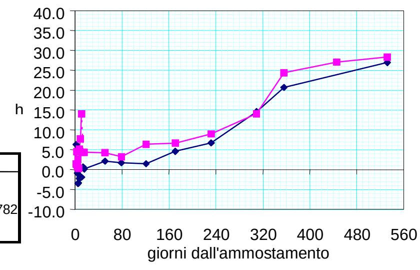
	SVINATURA (GIORNO 14)							
	L*		C*		h		ΔH*	
J0FT	**53,437**	± 0,071	**50,009**	± 0,028	**0,153**	± 0,017		
J0FD	**65,810**	± 0,170	**39,539**	± 0,029	**4,356**	± 0,179		
Differenza tra J0FD e J0FT	**12,373**	± 0,184	**-10,469**	± 0,040	**4,203**	± 0,179	**3,261**	± 1,009
	ΔE* = **16,533** ± 0,141							

J0FT - Macerazione in fermentino da 35 hl, con controllo termico (testimone)
J0FD - Macerazione in fermentino da 35 hl, con controllo termico e délestage
Nella tabella sono riportati i valori delle coordinate L*, C* e h dei due mosti alla svinatura (14° giorno dall'ammostamento) con le relative differenze, e le differenze di colore ΔE* e di tinta ΔH* [3]









	GIORNO 532							
	L*		C*		h		ΔH*	
J0FT	**62,010**	± 0,067	**40,074**	± 0,008	**28,866**	± 0,075		
J0FD	**73,666**	± 0,038	**28,432**	± 0,022	**28,193**	± 0,105		
Differenza tra J0FD e J0FT	**11,656**	± 0,062	**-11,643**	± 0,024	**1,327**	± 0,129	**0,781**	± 1,782
	ΔE* = **16,493** ± 0,062							

Figura 2. Evoluzione cromatica di due vini lavorati con due differenti tecniche di macerazione
J0FT - Macerazione in fermentino da 35 hl, con controllo termico (testimone)
J0FD - Macerazione in fermentino da 35 hl, con controllo termico e délestage
Nella tabella sono riportati i valori delle coordinate L*, C* e h dei due vini al 532° giorno (circa 18 mesi dall'ammostamento) con le relative differenze, e le differenze di colore ΔE* e di tinta ΔH* [3]

Dal confronto degli andamenti delle coordinate CIELAB nei due casi (figura 1), è possibile ricavare alcune informazioni. Si farà riferimento alle coordinate L* C* e h, di più immediata interpretazione rispetto a L* a* e b*. In particolare L* (chiarezza) dà una misura della maggiore o minore trasparenza del campione, C* (croma) è legata all'intensità cromatica ed h (angolo di tinta) alla tonalità del colore.
La differenza di colore complessiva tra i due mosti al termine della macerazione (14° giorno) è $\Delta E^* = 16{,}533 \pm 0{,}141$ [3], valore assai elevato e molto al di sopra della soglia di discriminazione di due colori da parte dell'osservatore medio (tale valore è inferiore all'unità [2]).
Dall'esame della coordinata C* si vede poi (figura 1 e relativa tabella) come il mosto 'testimone' (J0FT) abbia alla svinatura un valore di C* maggiore di circa 10 unità rispetto al mosto trattato col délestage ($\Delta C^*_{J0FD-J0FT} = -10{,}469 \pm 0{,}040$). Questo dato testimonia di un maggiore contenuto di antociani nel mosto lavorato con la tecnica tradizionale, come confermato dalla loro misura (in particolare quella degli antociani liberi) durante la macerazione (tabella 2). Si ha dunque una stretta correlazione tra il valore di C* e il contenuto di antociani nel mosto o nel vino.

Tab. 2 – Contenuto di antociani totali e liberi nei mosti J0FT e J0FD durante la macerazione

	giorni dall'ammostamento	2	3	4	5	6	7	9	11	14
Testimone (J0FT)	Antociani totali (mg/l)	76	63	106	135	179	170	174	175	153
	Antociani liberi (mg/l)	31	22	24	44	80	79	93	85	66
Délestage (J0FD)	Antociani totali (mg/l)	61	72	105	122	138	132	110	106	126
	Antociani liberi (mg/l)	8	12	19	34	54	64	56	52	59

Il minore contenuto in estratto nel caso del mosto trattato con délestage si riflette anche nel valore della chiarezza L*, molto maggiore rispetto al testimone ($\Delta L^*_{J0FD-J0FT} = 12{,}373 \pm 0{,}184$): esso presenta dunque una maggiore trasparenza.
Anche dal punto di vista della tonalità del colore si nota una sensibile differenza tra i due casi. Il vino testimone presenta una tonalità più decisamente rosso porpora, con valori di h intorno allo zero (h = 0,153° ± 0.017° alla svinatura), rispetto all'altro caso (h = 4,356° ± 0.179° alla svinatura).
E' da notare infine che dopo la separazione del mosto dalle vinacce i valori delle coordinate CIELAB si mantengono sensibilmente costanti, essendo venuto meno il contributo di materia colorante fornito dalle bucce (figura 1, giorni 14-16).
L'esame dell'evoluzione delle due masse dopo la svinatura ed il travaso in vasche di cemento, consente di fare alcune osservazioni (figura 2).
Innanzitutto si nota (tabelle delle figure 1 e 2) che la differenza di colore tra i due vini si mantiene invariata nel tempo ($\Delta E^* = 16{,}533 \pm 0{,}141$ alla svinatura e 16,493 ± 0,062 dopo circa un anno e mezzo (giorno 532)). Lo stesso avviene, sostanzialmente, per le differenze di croma ($\Delta C^*_{J0FD-J0FT} = -10{,}469 \pm 0{,}040$ e -11,643 ± 0,024 rispettivamente) e di chiarezza ($\Delta L^*_{J0FD-J0FT} = 12{,}373 \pm 0{,}184$

contro 11,656 ± 0,062), le cui evoluzioni sono parallele per i due vini, in particolare a partire dal sesto mese circa dall'ammostamento.
Si può dunque concludere, sulla base dell'esame delle coordinate CIELAB, che il diverso comportamento riscontrato in macerazione tra le due tecniche di lavorazione in termini di contenuto di materia colorante mantiene il suo effetto anche nel medio e lungo termine.
Dall'esame dei dati emerge poi che i valori di L* e C* dei singoli vini, dopo una sensibile variazione nei primi mesi dopo svinatura (variazione peraltro riscontrata in tutti i vini monitorati), si mantengono poi sostanzialmente costanti (tabella 3, figura 2). Le tecniche di lavorazione utilizzate assicurano dunque un prodotto molto stabile dal punto di vista cromatico.

Tab. 3 – Variazione del colore dei vini J0FT (testimone) e J0FD (délestage)

	giorno	J0FT	J0FD	Differenza tra J0FD e J0FT	
L*	171	**61,789** ± 0,021	**74,206** ± 0,009	**12,417** ± 0,023	
	532	**62,010** ± 0,067	**73,666** ± 0,038	**11,656** ± 0,062	
$\Delta L^*_{(532-171)}$		**0,221** ± 0,070	**-0,540** ± 0,039		
C*	171	**36,839** ± 0,019	**27,055** ± 0,014	**-9,784** ± 0,023	
	532	**40,074** ± 0,008	**28,432** ± 0,022	**-11,643** ± 0,024	
$\Delta C^*_{(532-171)}$		**3,236** ± 0,020	**1,377** ± 0,026		ΔH*
h	171	**4,602** ± 0,011	**6,664** ± 0,004	**2,062** ± 0,012	**1,136** ± 0,450
	532	**28,866** ± 0,075	**28,193** ± 0,105	**1,327** ± 0,129	**0,781** ± 1,782
$\Delta h_{(532-171)}$		**22,264** ± 0,076	**21,529** ± 0,105		
$\Delta H^*_{(532-171)}$		**14,836** ± 0,050	**10,360** ± 0,050		
$\Delta E^*_{(532-171)}$		**15,186** ± 0,049	**10,465** ± 0,023		

$\Delta E^*_{(J0FD-J0FT,171)}$ = **15,849** ± 0,023 $\Delta E^*_{(J0FD-J0FT,532)}$ = **16,493** ± 0,062

Un discorso a parte vale per la coordinata h, che è quella che riflette più direttamente l'evoluzione della materia colorante del vino in termini di polimerizzazione, associazione delle molecole di antociani con quelle di tannini, ecc. . Dall'esame del diagramma relativo alla coordinata h in figura 2 si vede che, dopo una iniziale stabilità, si ha poi un aumento continuo del valore di h, segno di un'evoluzione del colore verso tonalità meno violacee, tendenti sempre più al rosso rubino tipico del vino più maturo. L'andamento è parallelo per i due vini, che mantengono sostanzialmente invariata nel tempo la differenza nei valori della coordinata (tabella 3). Nell'evoluzione di h è riscontrabile l'effetto dell'andamento climatico: la variazione di h è più rapida durante la stagione calda (giorni tra 240 e 350 in figura 2).
La figura 3 riporta l'evoluzione delle coordinate CIELAB per tre altre vinificazioni da uve Cannonau. La curva J2 si riferisce ad una vinificazione di tipo tradizionale in torre, senza controllo termico durante la fermentazione. Ja e Jb sono, come nel caso esaminato in precedenza, vinificazioni in fermentini di piccola capacità (75 hl e 200 hl rispettivamente) con controllo della temperatura e ciclo programmato di follature giornaliere, ma con uso di partite di uva differenti.

Tab. 4 – Coordinate di colore dei vini J2, Ja e Jb al primo travaso (78°giorno)

	L*	C*	h	ΔH*	ΔE*
J2	**78.635** ± 0,026	**23.670** ± 0,023	**3.446** ± 0,033		
Jb	**57.847** ± 0,009	**46.143** ± 0,003	**-0.322** ± 0,005		
Ja	**71.551** ± 0,002	**32.270** ± 0,001	**0.103** ± 0,007		
Differenza tra Jb e J2	**-20.788** ± 0,032	**22.474** ± 0,024	**-3.768** ± 0,034	**-2.173** ± 0,546	**30.691** ± 0,027
Differenza tra Jb e J3	**-7.084** ± 0,026	**8.600** ± 0,023	**-3.343** ± 0,035	**-1.612** ± 0,238	**11.258** ± 0,024

Un primo dato rilevante è relativo all'andamento della coordinata h. Nel caso del vino J2 il suo valore inizia subito a crescere piuttosto rapidamente, fino a raggiungere in meno di un anno valori abbastanza elevati, corrispondenti ad un colore rosso rubino non carico (h = 12° circa, valore di C* basso). L'evoluzione cromatica di questo vino è dunque piuttosto veloce, e fa presagire una shelf-life relativamente breve, con una probabile evoluzione piuttosto rapida verso tinte aranciate segno di età avanzata. Al contrario i due vini vinificati in fermentino evidenziano una maggiore stabilità iniziale del valore di h, che si mantiene a lungo (circa 7 mesi dopo l'ammostamento) pressoché costante a valori al di sotto dello 0 (rosso porpora deciso), per poi iniziare a crescere con la stagione calda. L'incremento è comunque più lento rispetto al vino J2, e dopo circa due anni di evoluzione i valori raggiunti sono al di sotto di 10 (figura 3, tabella 5).

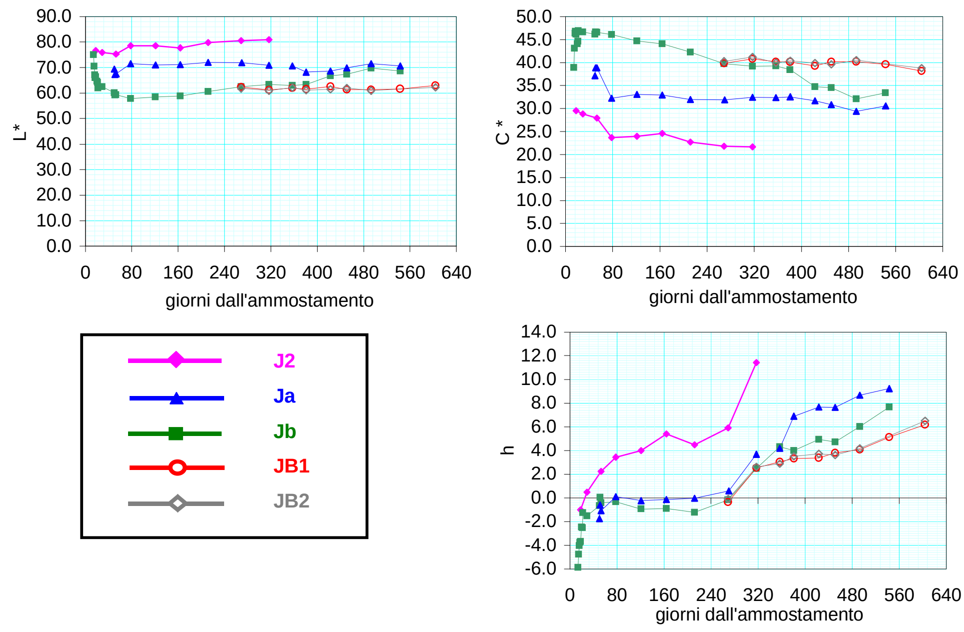


Figura 3. Confronto dell'evoluzione cromatica di vini sottoposti a differenti tipi di lavorazione
J2 - Vinificazione tradizionale con macerazione in torre
Ja, Jb - Vinificazioni con macerazione in fermentini di piccola capacità (75 hl e 200 hl rispettivamente), con controllo termico
JB1, JB2 - Affinamenti in barrique (da 225 l e 350 l rispettivamente) del vino Jb

Tab. 5 – Variazione del colore dei vini Ja e Jb dopo il primo travaso (78° giorno)

	giorno	Ja	Jb	Differenza tra Ja e Jb	
L*	78	**71,551** ± 0,002	**57,847** ± 0,009	**-13,704** ± 0,018	
	543	**70,707** ± 0,004	**68,699** ± 0,012	**-2,008** ± 0,012	
$\Delta L^*_{(543-78)}$		**-0,048** ± 0,005	**10,861** ± 0,022		
C*	78	**32,270** ± 0,001	**46,143** ± 0,003	**13,874** ± 0,006	
	543	**30,619** ± 0,004	**33,438** ± 0,006	**2,818** ± 0,008	
$\Delta C^*_{(543-78)}$		**-1,646** ± 0,005	**-12,707** ± 0,008		ΔH*
h	78	**0,103** ± 0,007	**-0,322** ± 0,005	**-0,424** ± 0,017	**-0,290** ± 1,301
	543	**9,241** ± 0,018	**7,687** ± 0,008	**-1,555** ± 0,020	**-0,868** ± 0,056
$\Delta h_{(543-78)}$		**9,122** ± 0,022	**8,001** ± 0,013		
$\Delta H^*_{(543-78)}$		**4,999** ± 0,011	**5,480** ± 0,067		
$\Delta E^*_{(543-78)}$		**5,331** ± 0,011	**17,592** ± 0,015		

$\Delta E^*_{(Jb-Ja,78)}$ = **19,503** ± 0,014 $\Delta E^*_{(Jb-Ja,543)}$ = **3,568** ± 0,010

Tab. 6 – Effetto dell'affinamento in barrique sul colore del vino

	giorno	Jb	JB1	Differenza tra JB1 e Jb	
L*	269	**62,470** ± 0,007	**62,429** ± 0,010	**-0,041** ± 0,012	
	543	**68,699** ± 0,012	**61,669** ± 0,002	**-7,029** ± 0,002	
$\Delta L^*_{(543-269)}$		**6,229** ± 0,014	**-0,759** ± 0,021		
C*	269	**39,731** ± 0,011	**39,873** ± 0,021	**0,142** ± 0,023	
	543	**33,438** ± 0,006	**39,657** ± 0,003	**6,219** ± 0,003	
$\Delta C^*_{(543-269)}$		**-6,293** ± 0,013	**-0,216** ± 0,042		ΔH*
h	269	**-0,155** ± 0,007	**-0,345** ± 0,040	**-0,190** ± 0,040	**-0,132** ± 0,045
	543	**7,687** ± 0,008	**5,126** ± 0,009	**-2,561** ± 0,009	**-1,628** ± 0,082
$\Delta h_{(543-269)}$		**7,842** ± 0,010	**5,471** ± 0,081		
$\Delta H^*_{(543-269)}$		**4,985** ± 0,034	**3,796** ± 0,157		
$\Delta E^*_{(543-269)}$		**10,162** ± 0,012	**3,877** ± 0,052		

$\Delta E^*_{(JB1-Jb,269)}$ = **0,198** ± 0,025 $\Delta E^*_{(JB1-Jb,543)}$ = **9,526** ± 0,010

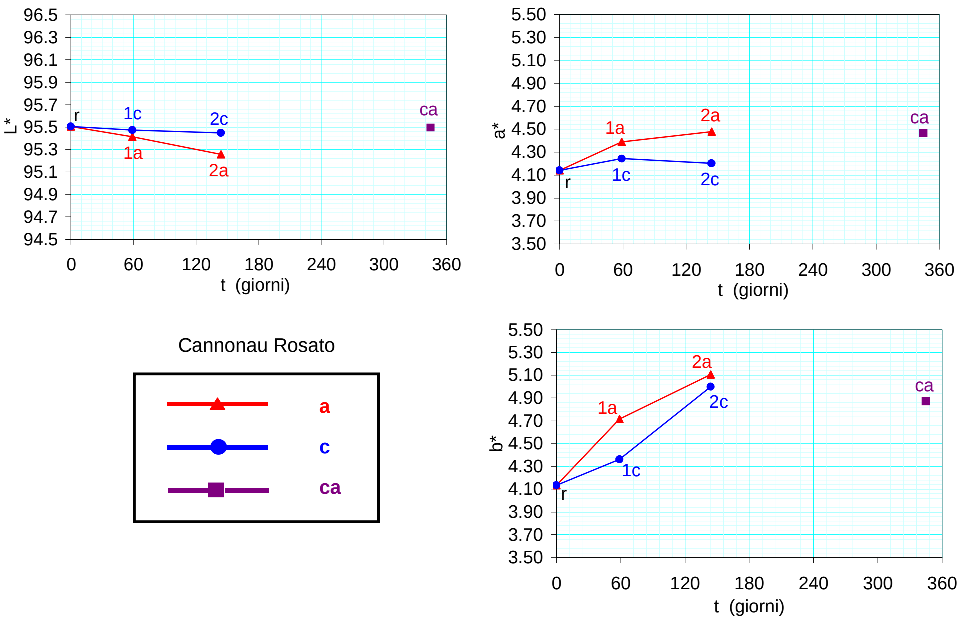
Jb: evoluzione in vasca JB1: evoluzione di Jb in barrique da 225 l (travaso effettuato il 268° gio rno

Per quanto riguarda il contenuto in materia colorante, si vede che nella vinificazione di tipo tradizionale (J2) esso è decisamente inferiore: al primo travaso (giorno 78) i valori di C* sono molto inferiori rispetto ai vini Ja e Jb, e viceversa quelli di L* molto superiori (tabella 4).

Si rileva inoltre (tabella 5) che il vino Jb sembra estrarre in macerazione una quantità molto elevata di materia colorante, anche rispetto al vino Ja lavorato in maniera analoga, come si deduce dal valore molto elevato di C* (C^*_{Jb}= 46,143 ± 0,003 contro C^*_{Ja}= 32,270 ± 0,001; ΔC^*_{Ja-Jb} = 13,874 ± 0,006 al primo travaso). La maggiore estrazione di colore è però legata ad una minore stabilità temporale, come si nota dalla continua e progressiva riduzione del valore di C* in contrapposizione alla stabilità osservabile nel caso del vino Ja (tabella 5: ΔC^*_{Jb} = 13,874 ± 0,006 contro ΔC^*_{Ja} = 2,818 ± 0,008 tra il 78° ed il 543° giorno dall'ammostamento).

Un effetto importante di stabilizzazione cromatica sembra avere l'affinamento in barrique, come è rilevabile ancora dalla figura 3. Il vino Jb è stato in parte travasato in barriques di diversa capacità (225 l e 350 l) dopo circa nove mesi dall'ammostamento (giorno 268), in parte ha continuato la sua evoluzione in vasca

di cemento. Mentre la massa in vasca (Jb) ha proseguito la perdita di intensità cromatica (denotata dalla riduzione progressiva di C*), quelle travasate in barrique (JB1 e JB2) hanno indotto una decisa stabilizzazione del colore, in termini di intensità (C*) e trasparenza (L*) (tabella 6: per Jb $\Delta C^*_{543\text{-}269}$ = -6,293 ± 0,013 e $\Delta L^*_{543\text{-}269}$ = -6,229 ± 0,014; per JB1 $\Delta C^*_{543\text{-}269}$ = -0,216 ± 0,042 e $\Delta L^*_{543\text{-}269}$ = -0,759 ± 0,021). Anche l'incremento di h ha evidenziato una minore velocità rispetto al vino in vasca. Si nota inoltre che la capacità della barrique non sembra influenzare significativamente l'evoluzione cromatica (ΔE* < 1 tra i vini JB1 e JB2 in corrispondenza di tutti i campionamenti – figura 3).



campione	giorni	L*	a*	b*	C*	h	ΔE* rispetto al riferimento (campione r)
r	0	**95,506** ± 0,038	**4,143** ± 0,007	**4,135** ± 0,006	**5,853** ± 0,007	**44,949** ± 0,017	/
1a	59	**95,416** ± 0,005	**4,389** ± 0,015	**4,714** ± 0,007	**6,441** ± 0,009	**47,042** ± 0,040	**0,635** ± 0,012
1c	59	**95,473** ± 0,006	**4,244** ± 0,009	**4,361** ± 0,006	**6,085** ± 0,007	**45,785** ± 0,026	**0,250** ± 0,011
2a	144	**95,109** ± 0,001	**4,616** ± 0,014	**5,152** ± 0,009	**6,917** ± 0,006	**48,144** ± 0,130	**1,190** ± 0,017
2c	144	**95,499** ± 0,004	**4,329** ± 0,012	**4,987** ± 0,006	**6,603** ± 0,004	**49,038** ± 0,110	**0,872** ± 0,009
ca	345	**95,495** ± 0,006	**4,465** ± 0,013	**4,869** ± 0,008	**6,607** ± 0,015	**47,477** ± 0,044	**0,802** ± 0,011

$\Delta E^*_{(1c\text{-}1a)}$ = **0,385** ± 0,011 $\Delta E^*_{(2c\text{-}2a)}$ = **0,512** ± 0,011

Figura 4. Influenza delle condizioni di conservazione sull'evoluzione cromatica di un vino imbottigliato
a - Conservazione a temperatura ambiente c - Conservazione in cantina
ca - Conservazione mista (primi 5 mesi in cantina e successivamente a temperatura ambiente)

3.2. Effetto sul colore delle condizioni di conservazione del vino

Lo studio è proseguito anche dopo l'imbottigliamento. In particolare è stato esaminato l'effetto delle condizioni di conservazione sull'evoluzione del colore. La temperatura di conservazione, in particolare, ha un'importanza notevole [10].

A titolo di esempio si riporta l'evoluzione di un vino rosato di cui era stata monitorata la fase di produzione. Una serie di bottiglie provenienti dallo stesso lotto di produzione, e imbottigliate consecutivamente, sono state conservate in condizioni differenti: una serie in cantina ed una serie a temperatura ambiente, esposte alla luce. A distanza di circa due e cinque mesi sono state misurate le coordinate di colore. Dopo un anno è stata effettuata la misura su bottiglie conservate i primi cinque mesi in cantina, e successivamente a temperatura ambiente. Nella figura 4 sono riportati i risultati delle misure.

Dall'esame della figura e della tabella relativa si rileva come il vino conservato in cantina (c) sia più stabile dal punto di vista cromatico rispetto all'altro (a), come risulta anche dai valori più piccoli della differenza di colore ΔE* rispetto al campione di riferimento. La variazione di colore è comunque piccola in entrambi i casi, al di sotto o poco superiore all'unità. Anche dopo circa un anno (campione ca) il valore di ΔE* si mantiene piccolo, a dimostrazione del fatto che è stato realizzato un prodotto cromaticamente molto stabile, risultato notevole in particolare per un vino rosato, tipologia che presenta usualmente grossi problemi da questo punto di vista.

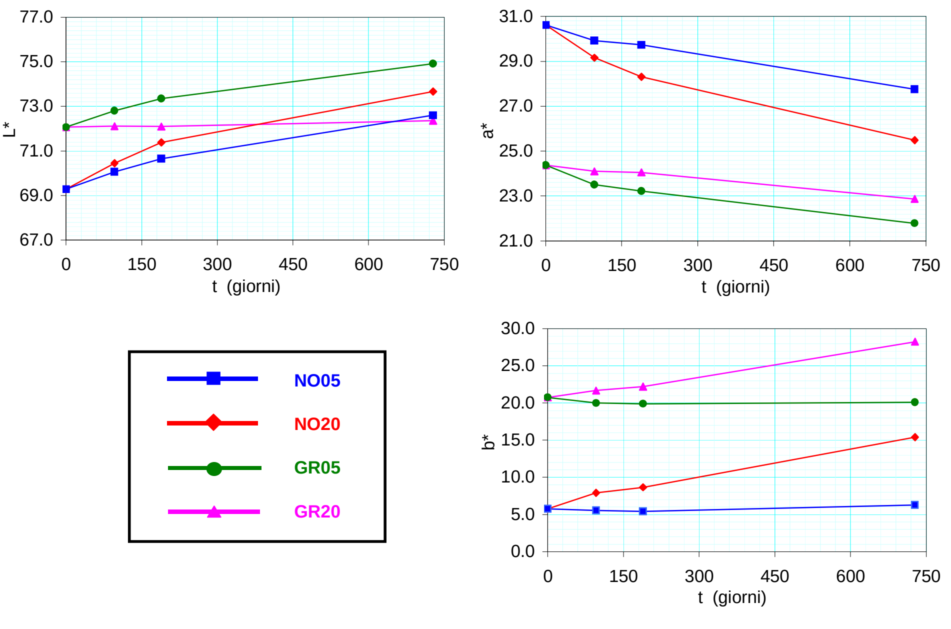


Figura 5. Influenza della temperatura di conservazione sul colore del vino in bottiglia

NO05 Vino rosso giovane conservato a 5°C — NO20 Vino rosso giovane conservato a temperatura ambiente

GR05 Vino rosso riserva conservato a 5°C — GR20 Vino rosso riserva conservato a temperatura ambiente

L'evoluzione in bottiglia è anche legata alla tipologia di vino considerata; a questo proposito si rimanda alla figura 5, che riporta l'evoluzione a diverse temperature di conservazione di un vino rosso giovane e di un rosso riserva.
Il protocollo di sperimentazione è stato lo stesso utilizzato nel caso appena descritto del vino rosato. I campionamenti sono stati effettuati dopo circa tre mesi, sei mesi e due anni dalla misura di riferimento. Si rileva che l'evoluzione della coordinata b* è analoga per le due tipologie esaminate, mentre nel caso di L* ed a* si hanno comportamenti opposti. Più precisamente nel caso del vino rosso giovane si è riscontrata per tutte e tre le coordinate una variazione minore nel caso di conservazione a bassa temperatura, mentre nel caso del rosso riserva la conservazione a temperatura ambiente ha assicurato una maggiore stabilità dei valori delle due grandezze L* ed a*.

3.3. Tipizzazione colorimetrica

L'utilizzazione della procedura standardizzata per la misura del colore del vino è alla base della realizzazione di un archivio colorimetrico dei vini sardi, attualmente in corso. In particolare si è concentrata l'attenzione sulle tipologie Cannonau di Sardegna e Monica di Sardegna. In figura 6 sono riportati nei vari piani coordinati dello spazio CIELAB i punti relativi a diversi campioni delle due DOC misurati (vini imbottigliati), assieme a quelli relativi alla produzione di novelli in Sardegna.

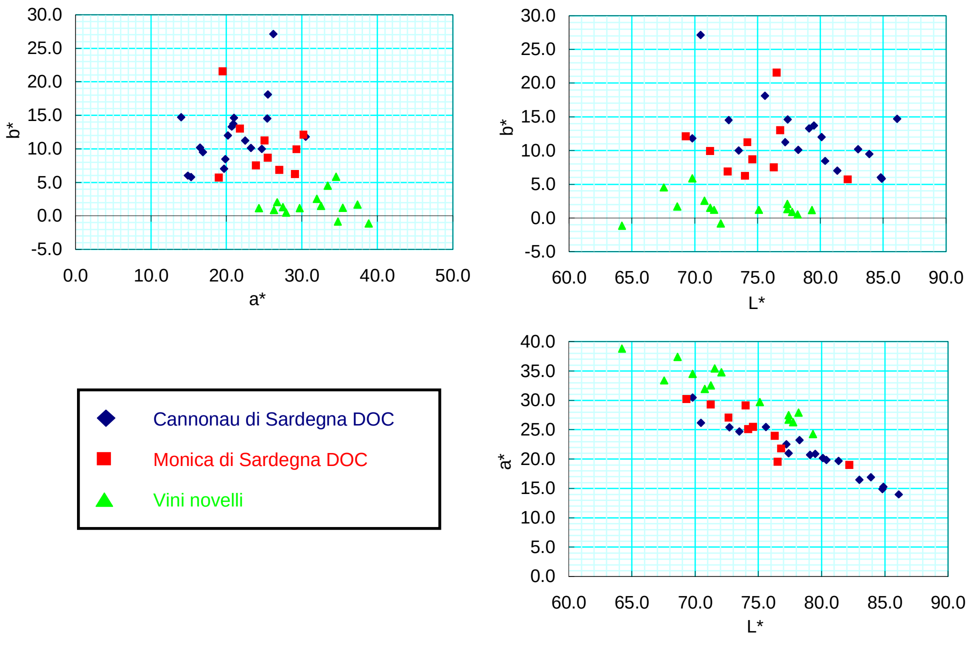


Figura 6. Tipizzazione colorimetrica di diversi vini nello spazio CIELAB 1976

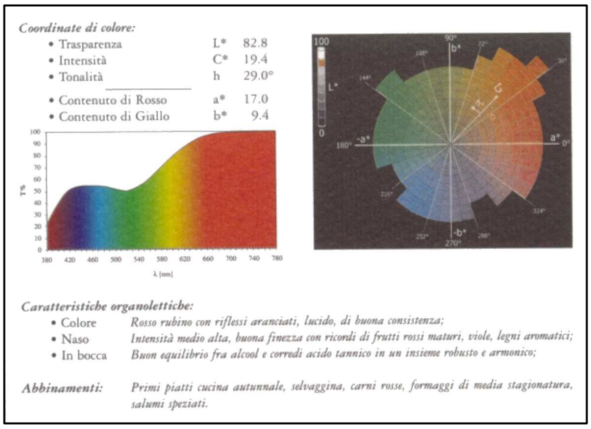


Figura 7. Collarino contenente i dati colorimetrici di un vino all'imbottigliamento

Se da un lato i novelli costituiscono una categoria cromatica a sé stante e ben distinta, pur essendo caratterizzati da vitigni di partenza molto vari, i primi dati sembrano suggerire una possibile separazione colorimetrica anche fra le altre due tipologie. Si deve comunque tenere conto del fatto che i disciplinari prevedono la possibilità di vinificazioni non in purezza, con percentuali relativamente piccole di uve di cultivar differente da quello che dà il nome alla DOC. L'acquisizione di una quantità di dati sufficiente potrà consentire una valutazione di eventuali differenze nel colore dovute a fattori di tipo geografico, pedoclimatico o altro (per esempio il tipo di lavorazione), e soprattutto la definizione di regioni di tipicità delle diverse DOC nello spazio colorimetrico CIELAB.

3.4. Certificazione del colore

L'utilizzazione della procedura standardizzata per la misura del colore del vino può consentire, in prospettiva, una certificazione del colore in un qualsiasi momento della vita del prodotto. In collaborazione con un'azienda vitivinicola sono stati realizzati a titolo dimostrativo, per una serie di prodotti immessi sul mercato, dei collarini contenenti i dati colorimetrici all'imbottigliamento (figura 7).

4. Prospettive

Le misure di colore sinora descritte sono state in generale effettuate senza contemporanee analisi chimiche dei campioni. Solo una conoscenza approfondita dell'evoluzione chimica in parallelo a quella cromatica può consentire pienamente l'utilizzo del colore del vino come indicatore della condizione attuale e soprattutto dell'evoluzione futura del prodotto. Si è detto della concordanza dei dati colorimetrici con quelli chimici relativi al contenuto di antociani, in uno dei casi esaminati. Si è detto anche che il colore del vino è strettamente legato al valore del pH dello stesso, ed al suo contenuto di anidride solforosa (SO_2) libera, che per la

sua azione antimicrobica ed antiossidante è periodicamente aggiunto sotto diverse forme alla massa in evoluzione (solfitazione). Tale dipendenza è stata esaminata in laboratorio per alcuni campioni di vino e varia da tipologia a tipologia [14]. In particolare la coordinata C* sembra particolarmente sensibile alla variazione di SO_2 libera (figura 8), e potrebbe quindi essere utilizzata come indicatore rapido del contenuto di quest'ultima in un dato vino. E' evidente però che nel passaggio dalla

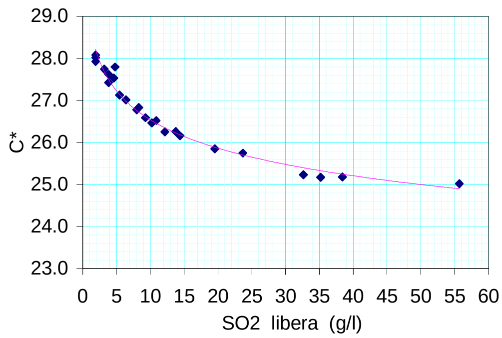


Figura 8. Dipendenza della coordinata C* dal contenuto di anidride solforosa libera

sperimentazione in laboratorio, in cui i parametri che potrebbero influenzare la correlazione tra colore e anidride solforosa libera sono tenuti sotto controllo, a quella sul campo, in cui tutti i fattori (temperatura, ossidazione, luce, variazioni di pH e così via) agiscono contemporaneamente, si perderà precisione nella previsione del contenuto in SO_2 effettuato sulla base del colore.
Nella figura 9 è mostrato un esempio dell'influenza del pH sul colore del vino: si vede come variazioni anche piccole di pH producano effetti sensibili sui valori delle coordinate di colore.
È attualmente in corso un progetto di ricerca che prevede il monitoraggio sistematico e parallelo del colore (misurato secondo la procedura descritta in precedenza) e dei parametri chimici del vino, dal quale si spera di ottenere correlazioni significative tra i diversi parametri.

5. Conclusioni

La messa a punto e l'adozione di una nuova procedura di misura del colore del vino e la sua applicazione in situ ha consentito il conseguimento di alcuni obiettivi: la possibilità di valutare e confrontare diverse tecniche di lavorazione, ed in particolare di macerazione in termini di contenuto di polifenoli e sostanze coloranti e successivamente di stabilità e tenuta del colore; la possibilità di avere in ogni momento del ciclo produttivo un riscontro immediato delle condizioni cromatiche del prodotto; la possibilità di avere dati storici (per esempio relativi a diverse annate) sul colore dei diversi prodotti, confrontabili direttamente ed immediatamente tra di loro e correlabili con procedimenti produttivi ed

eventualmente con dati analitici (chimici); la possibilità di valutare se un dato prodotto ricade in una regione colorimetrica tipica per quella tipologia di prodotto; una migliore conoscenza dell'effetto a breve e lungo termine di diverse operazioni di cantina sul colore del vino; la possibilità di utilizzare la misura del colore come indice dello stato di evoluzione e delle potenzialità future del prodotto.

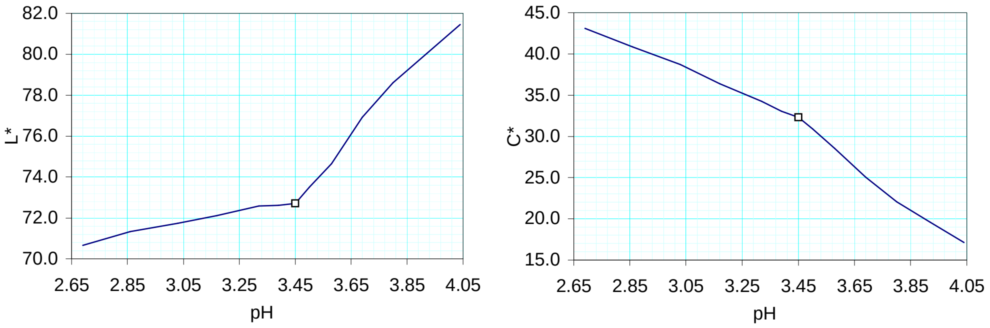
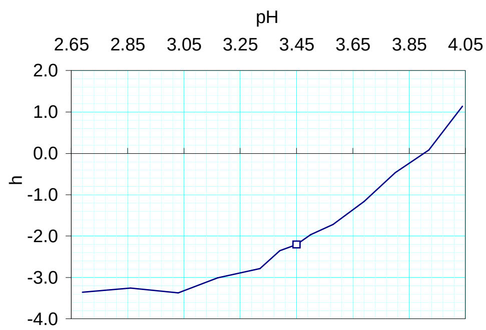


Figura 9. Variazione del colore del vino col pH
Caso di un vino rosso
La variazione del pH del vino è stata ottenuta tramite aggiunte successive di soluzioni 0,1 N di idrossido di sodio (NaOH) o di acido cloridrico (HCl) ad un campione di riferimento (□) filtrato.



Ringraziamenti

Si ringraziano le aziende Antichi Poderi di Jerzu, Gostolai di Oliena e Cantina Sociale di Santa Maria La Palma di Alghero.
Le misure del contenuto di antociani nei mosti sono state effettuate presso il Consorzio Interprovinciale per la Frutticoltura di Cagliari, Nuoro e Oristano.

Bibliografia

1. R.S. Jackson - "Wine Science: Principles and Applications", *Academic Press*, New York, 1994
2. O.D.D. Soares - "Proposta de Norma Portuguesa. Cor dos vinhos - Determinação espectrocolorimétrica", *prNP 4375-1/2/3*, 1997
3. Publication CIE N. 15.2 - "Colorimetry", *Commission Internationale de l'Éclairage*, Wien, 1986

4. G. Wyszecki, W.S. Stiles - “Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae”, *John Wiley & Sons*, New York, 1982
5. C. Oleari (a cura di) - “Misurare il colore”, *Hoepli*, Milano, 1998
6. CEE – “Regolamento N. 2676/90”, *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee*, L272, 1990
7. A.I. Negueruela, J.F. Echavarri - “Nuevo método de determinación del color de vinos tintos de Rioja: una propuesta de mejora del método oficial”, *Optica pura e aplicada*, Vol. **22**, n. 2, 1989, 95-101
8. Office International de la Vigne et du Vin (OIV) - "Recueuil des Méthodes Internationales d’Analyse des Vins", AO 1-14, 1969
9. O.D.D. Soares - "Spectrocolorimetry in Wines", FV 1017-2914/230196, *Office International de la Vigne et du Vin (OIV)*, Paris, 1996
10. O.D.D. Soares, G. Mignemi, P. Barros - "Collaborative Studies in Wine Spectrocolourimetry", 36th Session, Subcommittee Analytical Methods, *Office International de la Vigne et du Vin (OIV)*, Paris, 1996
11. O.D.D. Soares - “Refractive-index effect on spectral transmission factor of liquids on double-beam molecular absorption spectrometry”, *Applied Optics*, Vol. **37**, No. 28, 1998, 6795-6802
12. ISO/TAG4/WG3 - “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, *ISO (International Organization for Standardization)*, Genève, 1993
13. O.D.D. Soares - “Garantia de qualidade, metrologia e calibrações”, *Qualiatria*, **28**,1996, 11-16 / **19**, 1996, 5-13
14. G. Mignemi - “OPTITEC - Metodi ottici per il controllo dei vini durante la vinificazione – Rapporto finale”, Dicembre 2000

Spectral nephelometry for the measurement of extra-virgin olive oil fingerprints

A.G. MIGNANI, L. CIACCHERI
IFAC-CNR
Via Panciatichi, 64 – 50127 Firenze, Tel. 055-42351, Fax: 055-4379 569
a.g.mignani@ifac.cnr.it

P.R. SMITH
LOUGHBOROUGH UNIVERSITY, ELECTRONIC & ELECTRICAL ENG. DEPT.
Leicestershire, UK, Tel. +44-1509-227 028, Fax: +44-1509-227 008
p.r.smith@lboro.ac.uk

A. CIMATO, G. SANI
IPSL-CNR
Via Ponte di Formicola, 74 – 50018 Scandicci (FI), Tel.: +39-055-750 340,
Fax: +39-055-755 121
cimato@ipsl.fi.cnr.it

Abstract

A novel technique and instrumentation for the combined and simultaneous monitoring of colour and turbidity of edible oils is presented. It consists of an optoelectronic device capable of measuring the absorption spectrum of the oil sample being tested at different angles. Data processing by means of Principal Component Analysis makes it possible to identify the oil sample and to create 2D map as a fingerprint of oil blending.

1. Motivations behind the extra virgin olive oil analysis

The Mediterranean diet is spreading worldwide thanks to its unquestionably beneficial nutritional properties. A primary ingredient of the Mediterranean diet is extra-virgin olive oil, which is also one of the most important products of the Italian agricultural industry [1-3]. Extra-virgin olive oil (EVOO) is made of a blending of oils coming from different 'cultivar', that is, from different varieties of tree species. The organoleptic properties of oil also depend on blending.

Many types of EVOOs are produced by mixing oils from different origins, each type of blending being characterized not only by a different taste, but also by a different colour and turbidity. In order to satisfy customer requirements, an oil from a certain producer must be easily distinguishable and identified by presenting the same taste as well as the same colour and turbidity.

The novel instrumentation presented in this paper fulfills the demand for a device that simultaneously monitors on-line both colour and turbidity in process control applications. It consists of an optoelectronic device capable of measuring the absorption spectrum of the oil sample being tested at different angles. The

combined and simultaneous measurements of transmitted and scattered spectra, together with data processing that exploits Principal Component Analysis (PCA), makes it possible to identify the oil sample by means of colour and turbidity coordinates. A 2D map can be created which represents a sort of fingerprint of EVOO blendings.
Commercially available extra-virgin olive oils were analyzed, as well as mono-cultivar samples. Although these samples appeared very similar from a visual evaluation, a clusterization by oil type and by oil trademark was possible.

2. The concept of spectral nephelometry

Colorimetry, as a well consolidated measuring technique, is usually performed by means of wide-band absorption spectroscopy and computation of the chromaticity coordinates, L*, a*, b* in the CIE1976 Chromaticity Diagram (Figure 1-top) [4-6]. Turbidity monitoring is performed by means of single-wavelength scattering measurements, by ratioing the light intensity scattered at 90° with respect to that on the line of sight, thus obtaining a value in NTU, that is the nephelometric turbidity unit (Figure 1-bottom) [7].

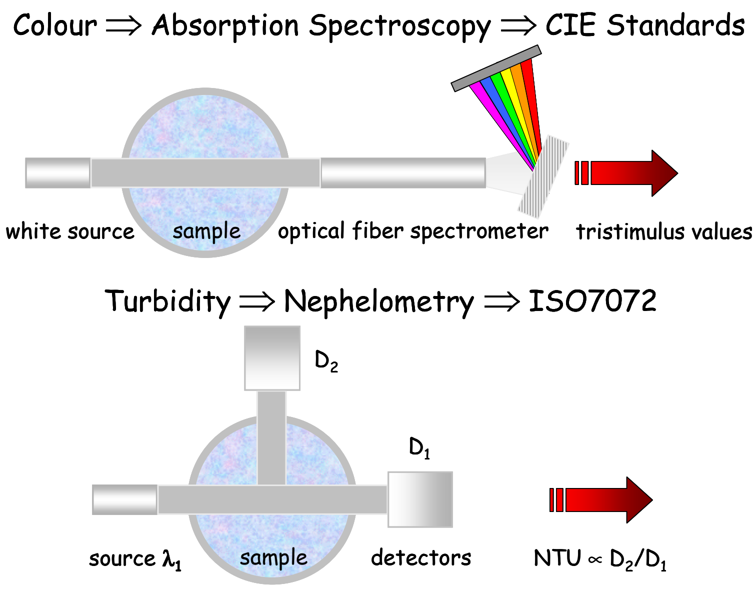


Fig. 1 - Basic working principle of independent colour (top) and turbidity (bottom) measurements

These technologies are popular because of their generality and simplicity. For example, the application of colour measurement to water, wine and edible oil is equally “valid”, because the definition is independent of the substance. In the case of turbidity, reference to an ISO standard turbid material similarly provides

independence of the particular material under test. Usually, neither colour measurements take into account turbidity, nor turbidity considers sample colour. When more specific information is required a new approach is sought.

The technology concept and instrumentation presented in this paper extend colour and turbidity standards by additional light sources and observation angles, as shown in Figure 2. Four white light sources are used that span the visible spectral range; a miniaturized optical fiber spectrometer is used as detector. The sources are placed at different angles with respect to the detector. They are sequentially switched on, so as to measure not only the transmitted spectrum, but also the scattered spectra at the given angles, thus achieving a spectral nephelometry. The transmitted spectrum is mainly informative on the colour of oil, being dependent however also on turbidity. On the contrary, scattered spectra mainly depend on turbidity, being influenced however by oil colour as well. Analysis of the data makes it possible to obtain two coordinates which are related to both colour and turbidity of the sample under analysis.

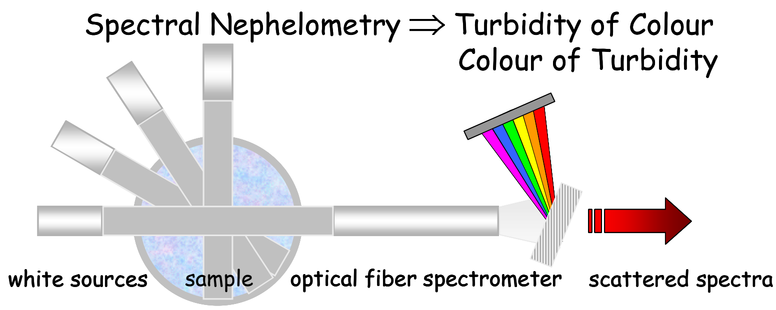


Fig. 2 - Basic working principle of spectral nephelometry

3. Description of the instrumentation

An optical probe and a PC-controlled optoelectronic instrumentation are the basic elements of the custom-made device implemented for the spectral nephelometry of olive oils. The optical probe consists of a cylindrical jig housing the vial containing the sample of oil under test. Four white LEDs are positioned around the jig at 0°, 30°, 60° and 90° with respect to a GRIN-lensed optical fiber coupled to a microspectrometer, which is also positioned in the jig and acts as detector. A view of the optical probe housing the oil sample being tested is shown in Figure 3. The specifications of the optoelectronic instrumentation are the following:

- four independent white-LED light sources. Each light source is under direct PC control, so that the software application not only modifies the LED intensities, but can also choose which LEDs are illuminated. The intensities of the LEDs are controlled so as to give adequate SNR at the various angular positions. In this way, a scanning system is achieved, that is sinchronized with the

spectrometer receiver, without the need for bulky and complicated mechanical scanning arrangements.



Fig. 4 - Optical probe for spectral nephelometry

- An optical fiber CRONIN™ microspectrometer. The spectrometer has also been interfaced to the PC and the custom software application, thus producing a truly integrated system. The PC software has complete control over the spectrometer operational parameters, as well as the ability to collect spectra directly.
- Custom C++ PC software, which handles all the integration issues, culminating in a straightforward DDE communications interface. This approach allows for very high-level programming languages such as MATLAB™ to directly control the experiment and results in a very flexible approach.
- Basic MATLAB™ control and analysis software, which collects spectra at the four available angles, analyses them, in order to produce normalized transmittances, and displays the results.

The optoelectronic instrumentation also includes the LED driver card and parallel port interface card. The measurement procedure is the following:

- Initially, the software is calibrated by recording four spectra, one for each angular position, from a calibration sample. This allows the software to compensate for the emission spectra of the LEDs, as well as enabling direct comparison between different samples.
- The sample under test is then considered. Acquisition of the spectra begins by illuminating the first LED, under PC software control. After a spectrum has been collected for the first source and stored, the next LED is illuminated, and so on until all four spectra have been collected, one for each angular position.
- The spectra of the sample under test are normalized with respect to the calibration spectra, resulting in transmission spectra. This data is now independent of the emission spectra of the sources.

- In order to permit a direct comparison of the relative transmission at different wavelengths, the spectra are normalized with respect to their total area. This normalization destroys any intensity information and makes it possible for the angular dependence of the colour to be studied.

4. Experimental results and discussion

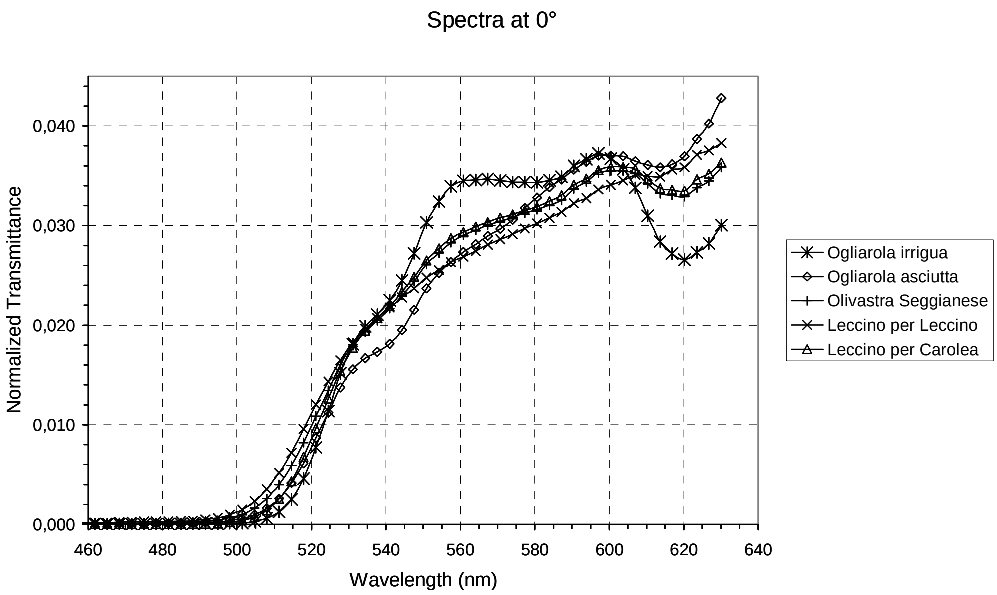
Forty-one oil samples belonging to the following four categories were analysed: 25 types of single-cultivar EVOO, 13 types of high-quality commercial grade EVOO, 3 types of commercial grade olive and seed oil. In particular, some famous Italian brands of commercial oils, such as Carapelli™, Sardelli™, Tesori dell'Arca™, Berio™ and Fattoria di Maiano™, were considered. A library of spectra was thus otained.

For example, Figure 4 shows the normalized transmission spectra at 0° and 30°, respectively, of five examples of single-cultivar EVOO from different tree species. Figure 5 shows the normalized transmission spectra, again at 0° and 30°, respectively, of five examples of commercial oils.

Single cultivar oils are not filtered and, consequently, the strong multiple scattering smoothes the wavelength dependence of scattered light. For this reason, spectra at different angles have a similar shape. On the contrary, commercial-grade oils are filtered; therefore, single scattering occurs. Consequently, because of the wavelength dependence of scattering, the spectra at different angles are clearly different. Another feature to be noted is the remarkable difference between the types of spectral behaviour of EVOO and non-EVOO oils.

The Principal Component Analysis (PCA) method was used to process the full library of spectral data at 0°, 30°, and 60° [8]. The 90° spectra were not used because of the poor SNR. The first two principal components, which were responsible for 84% of total spectra variance, were able to give a good clustering of the different oils. The resulting 2D map is shown in Figure 6. The four classes of oils considered are sharply clustered. For each cluster, a sub-clustering is evident, as follows:

- Single-cultivar EVOOs are sub-clustered by the year of harvest and production.
- Commercial EVOOs are sub-clustered by brand. A discrepancy of sub-clustering appeared in Tesori dell'Arca™ samples, because they come from different Italian regions, such as Liguria, Umbria and Puglia. Another discrepancy in sub-clustering in the Carapelli™ samples was relative to a sample declared to be as 'non-filtered', which in fact approached the boundary of the single-cultivar region.
- Olive oil and seed oil samples are clearly outside the region of EVOO and more evidently separated from each other.



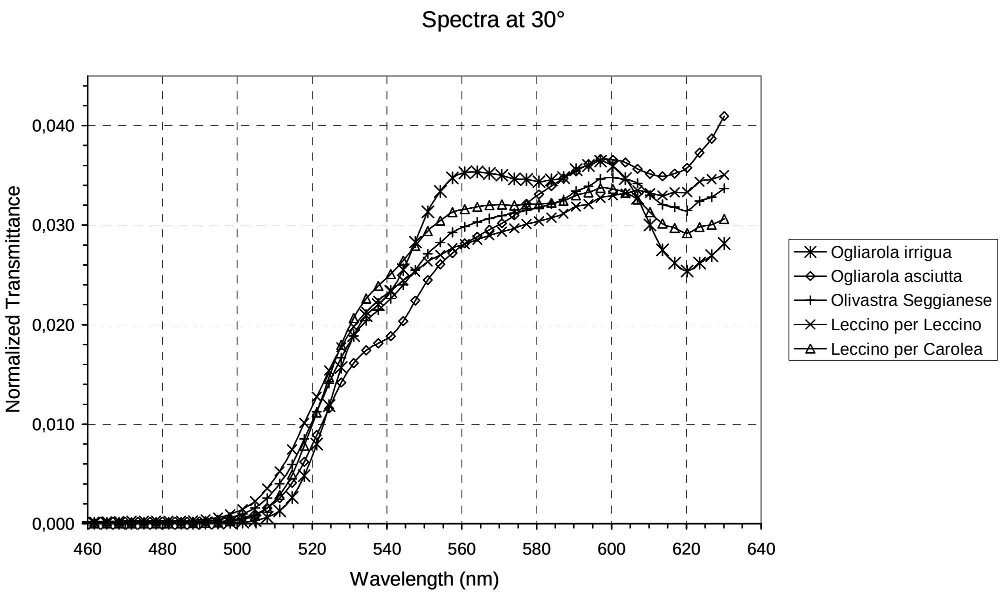
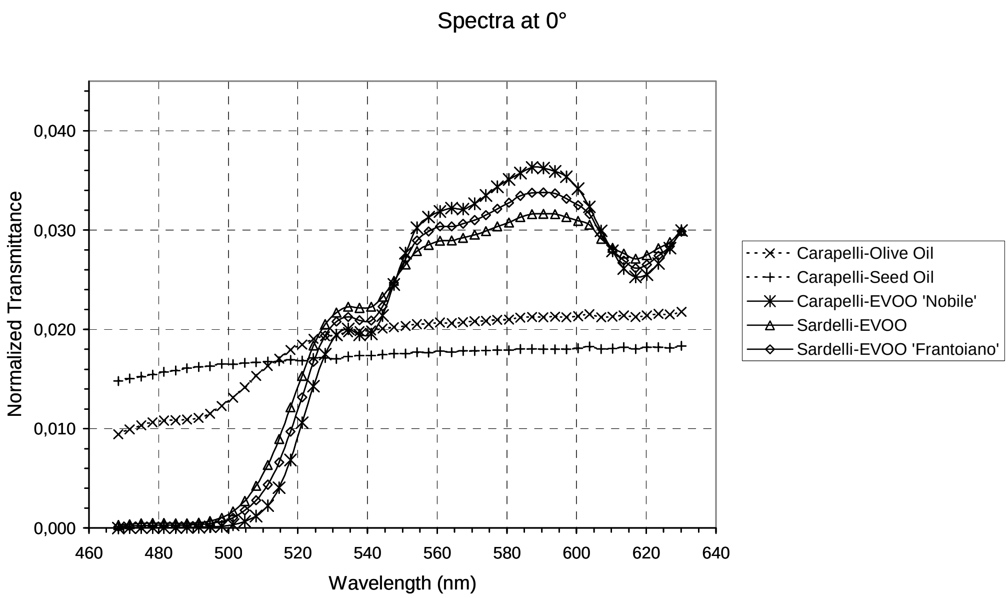


Fig. 4 - Normalized transmission spectra at 0° and 30° of five examples of single-cultivar EVOO from different tree species



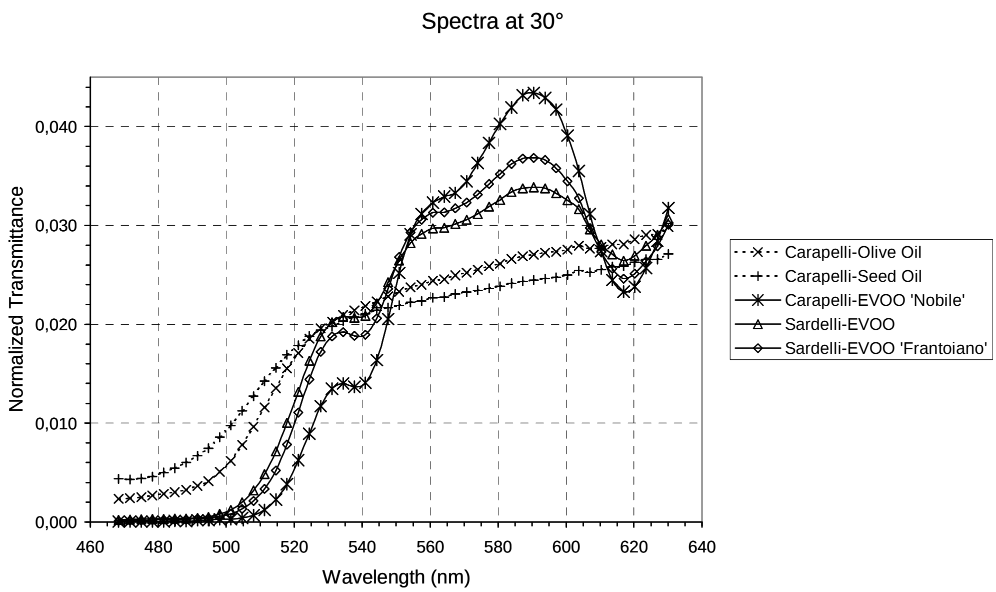


Fig. 5 - Normalized transmission spectra at 0° and 30° of five samples of commercial oils

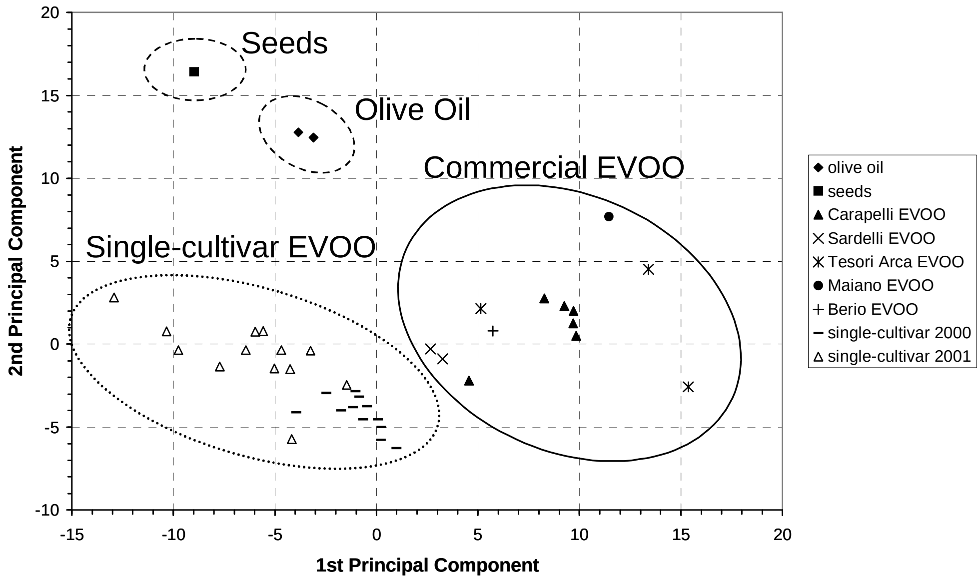


Fig. 6 - 2D map for oil clustering

5. Conclusions

A novel technique and instrumentation, based on the measurement of transmission spectra at different angles (spectral nephelometry), were presented for the characterization of edible oils. This new concept of combining colour and turbidity measurements, together with a suitable PCA data processing, made it possible to discriminate and cluster four different categories of edible oils.
The main perspectives for this instrument are addressed to: 1) quality control in the production process, 2) product definition within the consumer perspective, 3) conformity and traceability to product definition in the supply chain, 4) oil blending, and 5) anti-fraud measures.

Acknowledgements

The EU Project 'OPTIMO–OPtical Technology for Intelligent Monitoring On line', contract #SMT4-CT97-2157, is acknowledged for partial support to this work.

References

1. Organizzazione Nazionale Assaggiatori Olio di Oliva, http://www.oliveoil.org

2. Consiglio Oleico Internazionale, http://www.poggiotoccalta.it/PT/Dep95Olio4.htm
3. http://www.olivetree.cc/default.htm
4. Commission Internazionale de l'Eclarage 1976: Chromaticity Diagram.
5. F.W. Billmeyer Jr. and M. Saltzman, *Principles of Color Technology* (John Wiley & Sons, New York, 1981).
6. R.W.G. Hunt, *Measuring Color* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
7. ISO 'Water Quality – Determination of Turbidity', ISO 7027, 1984.
8. I.A. Cove, J.W.McNicol, Appl. Spectr., **39** 257 (1985).

Problematiche legate alla determinazione del colore in prodotti alimentari morfologicamente complessi ed Irregolari

UGO BERSELLINI
BARILLA ALIMENTARE S.P.A.
Via Mantova, 166 – 43100 Parma, Tel. 0521 262359, Fax: 0521 263452
u.bersellini@barilla.it

Riassunto

Si conferma l'importanza della determinazione del colore nei prodotti alimentari, sia come parametro fondamentale dell'aspetto che come indice di livello di cottura.
Uno dei problemi che spesso si incontrano durante questa determinazione in laboratorio è dato dalla morfologia del prodotto alimentare, spesso irregolare o costituita da zone di colore diverso.
In questo contesto sono trattati aspetti legati all'analisi del colore di alcune tipologie di prodotti come la pasta corta, i prodotti da forno con decorazioni e i condimenti per pasta.
A livello di messa a punto dei metodi di lettura sono stati tentati approcci strumentali diversi, sia utilizzando colorimetri a spot di lettura diverso, che sistemi di analisi d'immagine, fino ad arrivare a foto di riferimento.
Tutti questi metodi presentano dei vantaggi e degli svantaggi, per cui vanno opportunamente impiegati in funzione dello specifico caso.

1. Introduzione

I colorimetri sono stati introdotti ormai da diversi anni in azienda allo scopo di verificare e misurare parametri di colore, riconducibili alla qualità di materia prima utilizzata o alla tecnologia di produzione.
Gli indici utilizzati per definire questo parametro sono i classici L* a* b* dello spazio di colore CIE.

2. Semola e Pasta

La determinazione del colore nella filiera, che dal grano duro porta alla pasta di semola, un tempo era condotta andando a determinare con l'uso dello spettrofotometro i pigmenti di tipo carotenoide presenti; l'utilizzo del colorimetro è una procedura recente, introdotta da poco più di 10 anni, abbastanza ben codificata e sperimentata, ma nonostante ciò ancor oggi ci sono alcune aree da migliorare.
Più in dettaglio, la semola viene preventivamente setacciata ed analizzata direttamente con un colorimetro CR 300 Minolta, dotato dell'accessorio per polveri CR A-50.

La pasta lunga (tipo spaghetti) viene analizzata con lo stesso colorimetro, utilizzando un apposito contenitore, che consente di ottenere una disposizione del prodotto regolare, in modo da facilitarne la lettura.
I problemi possono sorgere con la pasta corta; questi sono dovuti essenzialmente alle forme differenti presenti in questa classe di prodotto e alla conseguente variabilità e disomogeneità delle superfici.
Una possibile soluzione fu di macinare il prodotto e di utilizzare per la determinazione il metodo già sviluppato per la semola.
I problemi legati a questa soluzione sono molteplici:

- non si analizza il prodotto tal quale ma un suo derivato;
- dal macinello dipendono la forma e la dimensione dei granelli, che a loro volta influenzano il dato di lettura,
- i setacci possono influenzare la distribuzione granulometrica e il conseguente impatto visivo,
- i tempi di preparazione di un campione sono onerosi (oltre 20 minuti per ciascuno).

Per superare questi problemi è stato introdotto il modello CR 310, che avendo uno spot di lettura maggiore consente meglio di mediare una situazione disomogenea come quella riscontrata in questa applicazione.
La pasta è disposta in un opportuno contenitore in modo abbastanza ordinato e si effettuano letture ripetute in punti diversi, per avere un dato medio più vicino possibile al dato reale.
I problemi esistono ancora, in quanto il colore è influenzato dal modo con cui il prodotto è disposto nel contenitore e in parte dalla sua forma più o meno irregolare (presenza di zone d'ombra).
Al momento si è in una fase di rivalutazione della procedura per renderla più comoda da applicare.

3. Prodotti da forno

La situazione si presenta più complessa nel settore dei prodotti da forno (biscotti, merende, sostituti del pane e torte) per la maggiore numerosità dei casi da studiare e per la presenza di superfici disomogenee.
In questo caso il controllo del colore è importante perché ad esso frequentemente è legato il livello di cottura raggiunto, che, a sua volta, influenza non solo l'aspetto complessivo ma anche la consistenza o la stabilità successiva del prodotto stesso.
L'utilizzo del colorimetro da banco in alcuni casi è banale, ma nella maggioranza dei casi diventa improponibile a causa di effetti di sfumatura (i bordi spesso sono più cotti delle parti centrali), di presenza di zone più o meno tostate (ad esempio nei crackers), di superfici ruvide o arrotondate, di elementi decorativi che spezzano

l'uniformità delle superfici, di parti combinate aventi colori diversi (il bianco e scuro dato ad esempio dal cacao).
Per affrontare questo problema è stato impostato un lavoro che, tramite l'utilizzo di una telecamera digitale a colori e sotto condizioni di luce controllate, fosse in grado di fornire dei dati di colore accettabili (Fig. 1).
Le immagini sono state raccolte su un personal computer ed elaborate con un opportuno software di analisi di immagine, capace di trasformare il segnale RGB in informazioni di colore L* a* b*.
Per avere dei dati simili a quelli ottenibili con un colorimetro sono state utilizzate delle piastre colorate aventi indici L* a* b* noti (letti con un colorimetro Minolta CR 300 appena certificato dal fornitore), le loro immagini sono state acquisite e salvate sul PC, e sono state utilizzate per calibrare il sistema ed ottenere letture colorimetriche delle parti di maggior interesse.

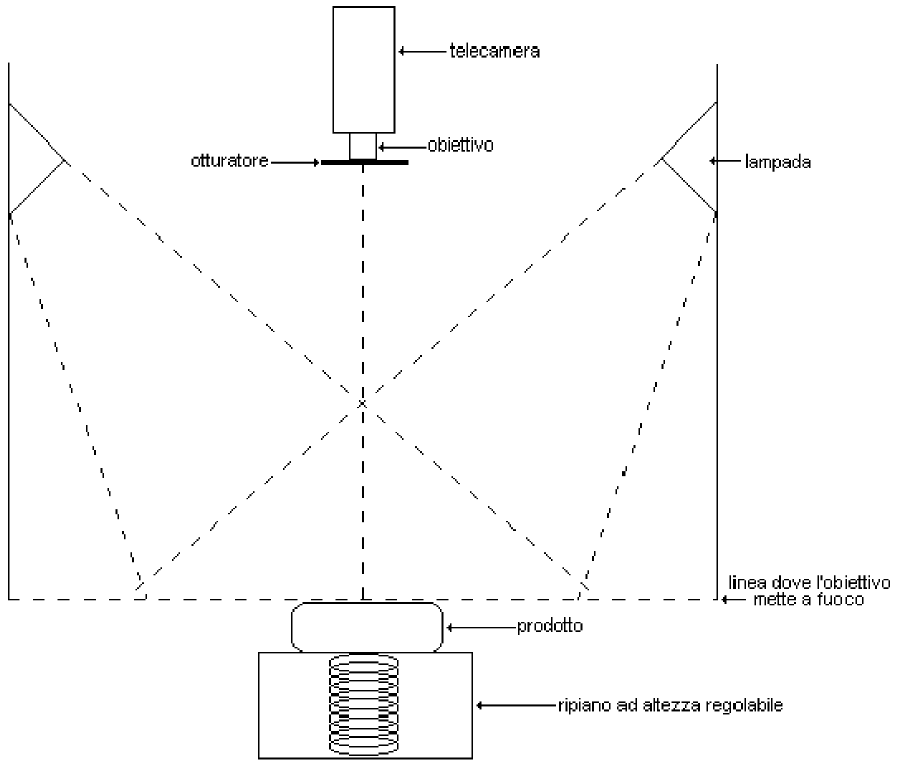


Fig. 1 – Schema del sistema di valutazione del colore utilizzato

Con questa tecnica, ad esempio in un cracker, è possibile separare in automatico le zone scure dalle zone chiare, e ottenere i relativi dati di colore medio per ciascuna tipologia di zona, calcolando inoltre la percentuale di copertura delle zone scure.

Il software utilizzato consente di generare dei progetti che contengono tutte le impostazioni e i calcoli richiesti nella determinazione; ogni prodotto viene associato ad un progetto e dopo l'acquisizione dell'immagine, in pochi secondi, si ottengono i risultati richiesti in forma tabellare.
I problemi legati a questa tecnica, promettente per un uso più diffuso, sono ancora tanti e alcuni attualmente ne limitano l'impiego.
Tra questi possiamo elencare:

1. Scelta dell'illuminante ed isolamento da fonti esterne
2. Messa a fuoco della superficie del campione
3. Blocco del diaframma
4. Autozero della telecamera disinserito
5. Necessità di frequenti verifiche della taratura
6. Strumentazione non ingegnerizzata per questo scopo.
7. Necessità di personale addestrato.
8. Non portabilità del sistema.

Più in dettaglio:
1. Sono state provate le luci alogene e al neon. La migliore per stabilità e costanza di emissione è risultata l'illuminante di tipo alogeno, però occorre utilizzare un sistema di trasmissione della luce via fibra ottica in quanto tali sorgenti emettono forti quantità di calore, tali da modificare la superficie da visionare. Le illuminanti al neon sono migliori in quanto ad emissione di calore, ma hanno il problema di avere delle dominanti legate alle bande di emissione del gas ed inoltre la radiazione luminosa non è continua ma pulsata (a causa di questo ogni tanto si ottengono delle immagine più scure).
2. Per facilitare la messa a fuoco senza intervenire sull'obbiettivo della telecamera il campione viene posto su un basamento ad altezza regolabile in modo da avvicinarlo od allontanarlo dalla posizione di fuoco già predisposta, senza doverla determinare tutte le volte.
3. La regolazione del diaframma dell'obbiettivo influenza la luminosità dell'oggetto, per cui, una volta calibrato lo strumento con le piastre di riferimento, non va più modificata.
4. Occorre utilizzare una telecamera con possibilità di escludere lo zero automatico del bianco, altrimenti la calibrazione con le piastre è inutile.
5. Utilizzando un sistema aperto a luci esterne, occorre di tanto in tanto controllarne la stabilità rileggendo i riferimenti.
6. Le prove sono state da noi eseguite assemblando in modo artigianale componenti diversi e in questa fase non sono state ricercate le migliori soluzioni tecniche disponibili; di conseguenza la comodità d'uso e i dati ottenuti non sono sicuramente ottimali.

7. È necessaria una buona dimestichezza all'uso del computer; occorre avere una buona conoscenza del software per poter preparare le procedure ed aggiustare le calibrazioni dimensionali e di colore.
8. Il sistema è composto da un computer con il suo monitor, più una postazione protetta dalla luce esterna contenente un ripiano mobile, uno stativo ed una telecamera; completa la dotazione una stampante ed un sistema di illuminazione dedicato.

Allo stato attuale la tecnica resta promettente, ma non è stata ulteriormente implementata a fronte delle limitazioni riscontrate al suo impiego.
Buoni risultati è in grado di fornire la comparazione fotografica del prodotto, effettuata in condizioni di luce standardizzate.
La parte più complessa di questo approccio è di ottenere delle fotografie in grado di riprodurre correttamente i colori originali e di mantenerli inalterati per un periodo di tempo sufficientemente lungo da non doverli ripetere troppo di frequente.
Per quanto riguarda il controllo di colore direttamente sulla linea, in alcuni casi, già sono installati dei sistemi colorimetrici, ma effettuano solo una mappatura dell'andamento della produzione allo scopo di individuare le eventuali differenze che possono emergere durante il periodo di produzione; quello che si ottiene non sono dei veri e propri dati di colore, bensì dei dati di andamento nel tempo.

4. Condimenti

Un'altra tipologia di prodotti 'difficili' è quella dei condimenti per pasta.
In questo caso le richieste più frequenti sono di valutare il degrado di colore nel tempo, oppure la qualità delle materie prime utilizzate, in particolare il pomodoro con i suoi semilavorati e il basilico.
Il problema che in questo caso si manifesta è dato dalla presenza di particolati di altri ingredienti aventi colore diverso, che maculano il colore del fondo da determinare, sia con presenze superficiali che sottostanti alla superficie (trasparenze).
Nel caso delle valutazioni di colore nel tempo si è scelto di utilizzare i vasetti senza aprirli, andando a leggere il colore sempre nella stessa posizione, in modo da poter comunque evidenziare delle differenze relative.
Per valutare invece il colore di fondo, quando è possibile, si cerca di rimuovere i particolati più grossi con una setacciatura grossolana, determinando solo la parte più fine ed omogenea.
Non sempre la tipologia del prodotto in analisi consente di utilizzare queste tecniche, per cui, lavorando direttamente sul prodotto, si possono fornire al richiedente dei dati meno precisi, ma comunque abbastanza indicativi.
Il tentativo di utilizzare la telecamera ed applicare le potenzialità fornite dal software di analisi d'immagine non ha sortito importanti risultati a causa delle trasparenze di vegetali presenti sotto la superficie, che non consentono comunque una corretta valutazione del colore.

5. Conclusioni

Come visto in questa breve relazione, gli utilizzatori di sistemi di misura del colore hanno ancora diversi problemi tecnici da risolvere.
Una particolare procedura di preparazione del campione o nuovi sistemi di lettura possono in parte aiutare, però sarà necessario anche il fattivo supporto dei produttori di strumentazione per ottenere un miglioramento in questo senso.

Valutazione attraverso analisi colorimetriche, degli effetti conservativi su ortofrutticoli freschi di un sistema innovativo di refrigerazione passiva

P. MENESATTI, G. PAGLIA, L. SCARPATO, S. SOLAINI, G. URBANI
I.S.M.A.
Via della Pascolare, 16 - 00016 Monterotondo (RM)
Tel. 06 9067916-7, fax: 06 90625591
pmenesatti@tin.it

A. GHIRALDI
NOVAL
Viale Brigata Bisagno - 16121 Genova
alberto.ghiraldi@tin.it

Abstract

Dal progetto di ricerca SRR3 (Ship Rail Road 3) finanziato dal Ministero dell'Istruzione e dell'Università e della Ricerca, dalla Unione Europea e sviluppato dal Consorzio per la Ricerca e lo Sviluppo di Tecnologie per il Trasporto Innovativo (TRAIN), si sono voluti estrapolare e divulgare i risultati della sperimentazione effettuata dall'I.S.M.A. – l'Istituto Sperimentale per la Meccanizzazione Agricola di Monterotondo (Roma) – in merito alla valutazione dell'effetto di un sistema a refrigerazione passiva PRS™ sulla qualità merceologica di prodotti ortofrutticoli freschi, utilizzando metodiche fisiche strumentali.

In questa sede, si focalizza l'attenzione sull'analisi colorimetrica come analisi strumentale innovativa non distruttiva (Guizard 1992; Menesatti, 1996; Tillett, 1991). La prova ha riguardato sette differenti specie di prodotti ortofrutticoli caricati in quantità standard (2 europallet a prodotto) all'interno della cassa mobile a refrigerazione passiva PRS™, e ivi conservati per circa 20 gg a 2 °C (+-1 °C). I prodotti sono stati analizzati, previo prelievo, al momento del carico (tempo zero, t_0) e dopo 5, 11 e 19 giorni di conservazione (t_5, t_{11}, t_{19}). I risultati hanno riguardato l'elaborazione delle immagini colorimetriche secondo standard CIElab - L (luminosità), a* (verde-rosso), b* (dal blu al giallo) - e il calcolo della differenza totale di colore ΔE e di croma ΔC. Sono stati ottenuti risultati interessanti circa la possibilità di indicazione dello stato conservativo e fisiologico dei prodotti in relazione alle variazioni di componenti colorimetriche. Ciò ha consentito di evidenziare le attitudini conservative del sistema innovativo di refrigerazione passiva oggetto della prova. Il monitoraggio strumentale del colore ha altresì dimostrato la capacità di individuazione anticipata delle variazioni colorimetriche rispetto alla evidenza soggettiva degli operatori e quindi dei*

possibili consumatori, offrendo, perciò, una opzione previsionale molto utile per la gestione economica della magazzino.

1. Introduzione

Nell'ambito del controllo della qualità dei prodotti agroalimentari, indirizzo attualmente molto rilevante è verso l'applicazione strumentale affidata a sistemi non distruttivi che non compromettono l'integrità dei prodotti e limitano la "soggettività" delle valutazioni e la "relatività" delle analisi (Bodria, 1999; Slaughter, 1995; Dull *et al*., 1980). Uno dei metodi innovativi più promettenti riguarda l'analisi delle variazioni del colore e della riflettanza spettrale ossia della quantità standardizzata di luce riflessa dal prodotto in un intervallo prefissato di lunghezza d'onda elettromagnetica. L'applicazione di queste tecniche da parte dell'Istituto Sperimentale per la Meccanizzazione Agricola di Monterotondo (Roma) – ha permesso la valutazione dell'effetto di un sistema a refrigerazione passiva sulla qualità merceologica di sette prodotti ortofrutticoli. Il colore rappresenta una delle caratteristiche qualitative più importanti dell'aspetto dei prodotti (Delwiche et al., 1985; Planton, 1997, Moresi et. al 2001, McGuire 1992, Pompei 1986). Dunque variazioni di tale parametro possono bene manifestare l'attitudine di conservazione della qualità delle tecnologie analizzate.

2. Materiali e metodi

Il Consorzio per la Ricerca e lo Sviluppo di Tecnologie per il Trasporto Innovativo (TRAIN), nell'ambito del piano SRR (Progetto finanziato dal MIUR a valere sui fondi della legge 488/92 ed intervento cofinanziato dalla U.E., programma operativo 1994/99) ha applicato la tecnologia PRS™ realizzando una cassa mobile a refrigerazione passiva e, ha eseguito, avvalendosi della collaborazione dell'Istituto Sperimentale per la Meccanizzazione Agricola (ISMA) del Ministero per le Politiche Agricole e Forestali e dell'Istituto per la Tecnica del Freddo di Padova del CNR, prove comparate di conservazione e di costo energetico nonché di autonomia termica.

Più specificamente l'ISMA ha curato la valutazione dell'effetto del sistema a refrigerazione passiva sulla qualità merceologica di prodotti ortofrutticoli, attraverso metodiche fisiche strumentali. La prova si è svolta nel mese di Agosto 2001. Sette differenti specie di prodotti ortofrutticoli (pesca, pesca nettarina, susina 'goccia d'oro', pomodorino 'ciliegino', zucchina 'ibrido scuro', insalata 'tipo romano', insalata 'tipo trocadero') sono stati caricati in quantità standard (2 europallet a prodotto) all'interno della cassa mobile a refrigerazione passiva PRS™, e ivi conservati per circa 20 gg a 2 °C (+-1 °C). I prodotti sono stati analizzati, previo prelievo, al momento del carico (tempo zero, t_0) e dopo 5, 11 e 19 giorni di conservazione (t_5, t_{11}, t_{19}).

L'approccio misuristico era finalizzato all'analisi dell'evoluzione delle proprietà fisico-qualitative durante il tempo di conservazione con metodologie d'indagine

innovative. Si è operato perciò attraverso una valutazione relativa di come e quanto gli aspetti della qualità si modificassero a partire dal momento iniziale.
Secondo tale modello, la qualità "migliore" era attribuita ai prodotti al tempo zero e da questo momento si determinava il peggioramento qualitativo, in funzione del tempo di conservazione. La valutazione della qualità è stata affidata al rilevamento di differenti proprietà qualitative, attraverso l'adozione di metodi fisici; in particolare:

a) calo peso;
b) valutazioni di aspetto e misure morfologiche attraverso tecniche di analisi digitale dell'immagine;
c) misure di consistenza con dinamometro digitale;
d) misure di colore e di riflettanza spettrale con scanner spettrale.

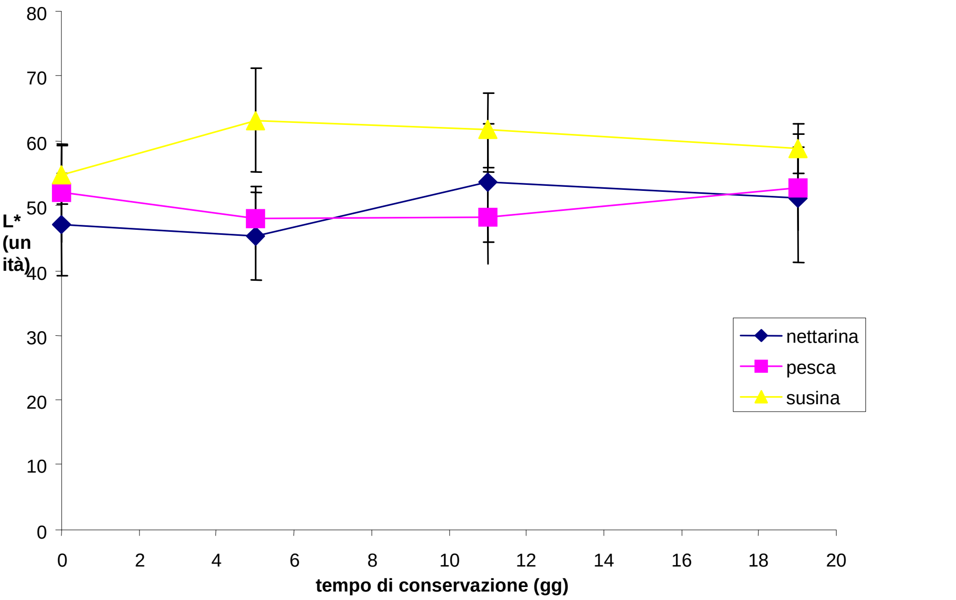
In questa sede si focalizza l'attenzione sull'analisi colorimetrica per l'analisi strumentale di caratteristiche qualitative legate all'aspetto merceologico dei prodotti in relazione alla modalità innovativa di conservazione e trasporto refrigerato.
Per l'analisi colorimetrica è stato utilizzato uno scanner spettrale (DV Padova) VIS-NIR in grado di acquisire immagini spettrali bidimensionali di buona risoluzione ottica (250 kpixel) e elevata risoluzione spettrale (115 lunghezze d'onda). L'immagine risultante consente, per aree scelte da operatore esperto, la lettura dei valori di riflettanza standardizzata (bianco e illuminante 45°) dell'intero range spettrale VISibile (400-700 nm) e NIR (vicino infrarosso 700-970 nm) con passo 5 nm. Attraverso l'informazione spettrale è possibile calcolare il valore delle coordinate colorimetriche standard CIElab fornendo le differenze colorimetriche (ΔE), le differenze totali del croma (ΔC) e gli andamenti della riflettanza spettrale tra prodotti o parti di essi. Lo scanner spettrale dispone di una sorgente di illuminazione stabilizzata a fibra ottica a spettro solare che illumina trasversalmente il tavolino di traslazione. L'illuminante è posizionata a 45° rispetto al piano del tavolino, ottemperando in tal modo alle condizioni geometriche poste dagli standard colorimetrici CIE 1976 (L*a*b*) (AAVV, 1999). L'analisi delle immagini spettrali era, in genere, effettuata in un secondo momento, utilizzando il file storicizzato. Attraverso specifico tools del software, l'operatore specializzato provvedeva a tracciare una ROI (region of interest) delimitando un area quadrata o rettangolare sull'immagine del prodotto e interessante per la misura. In genere, tranne casi di prodotti molto piccoli come i pomodorini, l'area tracciata aveva una superficie approssimativa di 10-15 centimetri quadrati, corrispondente a circa 3000-5000 pixel.
L'insieme delle informazioni colorimetriche e spettrali, sotto forma numerica, era poi esportato in formato testo e successivamente importando in foglio elettronico.

3. Risultati e Discussione

I risultati dell'elaborazione delle immagini colorimetriche sono di seguito riportati distinti nei valori delle diverse coordinate colorimetriche L* (luminosità), a*

(verde-rosso), b* (dal blu al giallo).Si è inoltre calcolato la differenza totale di colore ΔE e di croma ΔC.
I valori della coordinata colorimetrica L* (luminosità) complessivamente aumentano nei frutti, in maniera statisticamente significativa, al crescere del tempo di conservazione (fig. 1). Tra gli ortaggi, il pomodorino mantiene un andamento crescente, mentre un andamento meno lineare, si osserva per zucchina e insalate (fig.2). Risultati più informativi si sono evidenziati per le altre coordinate colorimetriche, come di seguito riportato.

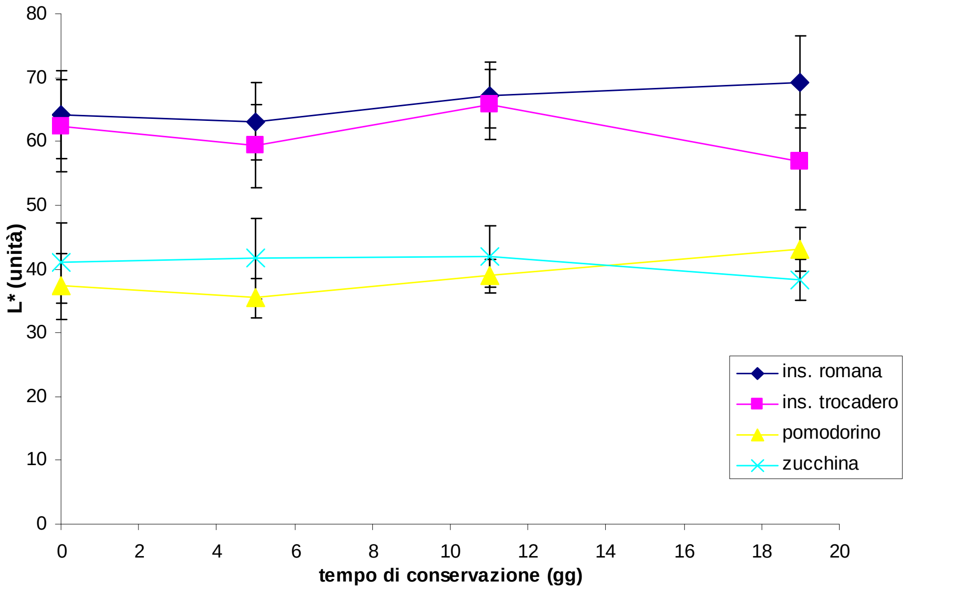
Fig.1. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE L* (luminosità) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di frutti



I frutti di colore rosso come pesca e nettarina hanno evidenziato un lento abbassamento dei valori della coordinata a* (verde-rosso) nell'arco della conservazione, mostrando una buona tenuta di qualità del prodotto stesso, mentre su frutti gialli come la susina goccia d'oro si è evidenziato già a partire dal 5° giorno di conservazione un notevole incremento dei valori, tutti statisticamente significativi nel confronto con il tempo zero (fig. 3). Il frutto in questione ha mostrato una variazione della tonalità verso un rosso più marcato, ad indicazione di fenomeni di senescenza.
Negli ortaggi (fig. 4) si sono riscontrati diversi comportamenti; per il pomodorino, prodotto caratterizzato da un colore fortemente rosso, la variazione di tonalità è positiva con un incremento statisticamente significativo tra tutti i tempi e il tempo zero, la variazione è dovuta alla progressiva maturazione del frutto che per questo non subisce perdite di qualità. Per zucchina e insalate di tipo Trocadero e tipo

Romana, le variazioni sono tutte contenute nella scala del verde, evidenziandosi un'attenuazione della tonalità soprattutto a fine conservazione. Questo processo è effetto specifico della conservazione refrigerata, con i prodotti conservati che manifestano colori meno brillanti, soprattutto nelle tonalità proprie, rispetto al prodotto fresco.

Fig. 2. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE L* (luminosità) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di ortaggi



Per la coordinata b* (dal blu al giallo) si evidenzia, per tutti i frutti (fig. 5), un andamento costante fino al tempo di conservazione di 11 giorni e successivamente, una repentina diminuzione di oltre 50% arrivando al tempo di conservazione finale. L'andamento riscontrato, insieme alle variazioni della coordinata a*, è indice di modificazioni fisiologiche. Per pomodorino invece il valore della coordinata b* sono crescenti al crescere del tempo di conservazione, ma con variazioni piuttosto contenute. In particolare passando da 11 a 19 giorni di conservazione non si evidenziano aumenti significativi. Sono invece decrescenti i valori del parametro analizzato per la zucchina, che manifesta la tendenza verso una colorazione più verde-bluastra che configura una situazione di sovramaturazione, sempre in funzione di tempi lunghi di conservazione. Le insalate mostrano un sostanziale aumento del valore della coordinata b* per tempi crescenti di conservazione. Complessivamente, si evidenzia un aumento del valore della componente di giallo che sommata alla variazione dei toni del verde, porta questi prodotti a manifestare fenomeni di riduzione della carica di verde brillante del prodotto fresco, verso tonalità più gialle e di verde più sbiadito per il conservato (Fig.6).

Fig. 3. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE a* (verde-rosso) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di frutti

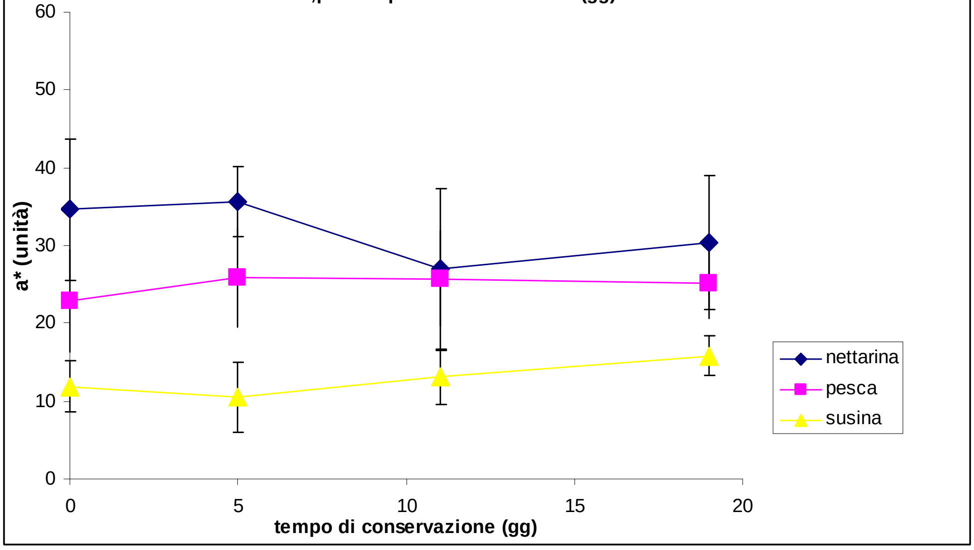


Fig. 4. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE a* (verde-rosso) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di ortaggi

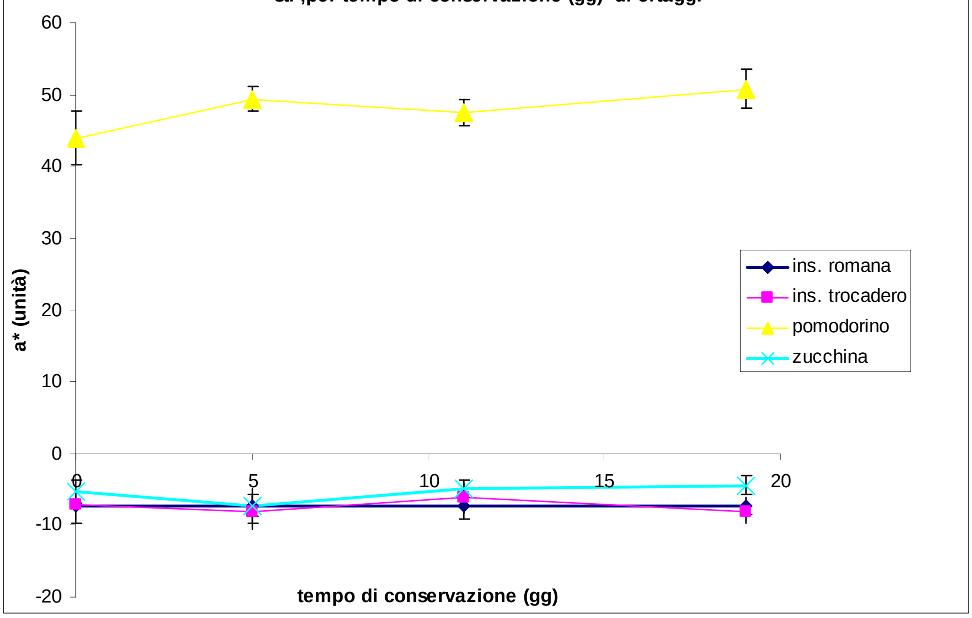


Fig. 5. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE b* (blu-giallo) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di frutti

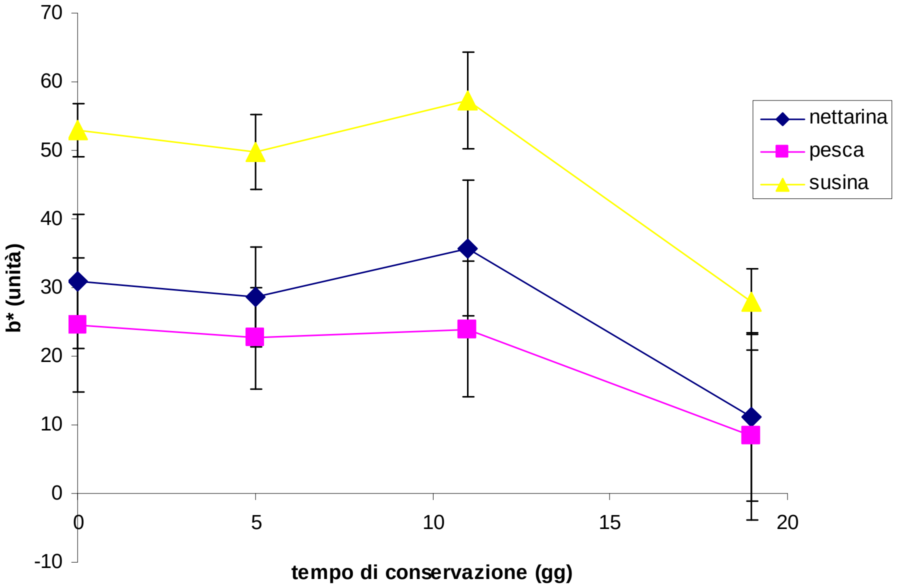
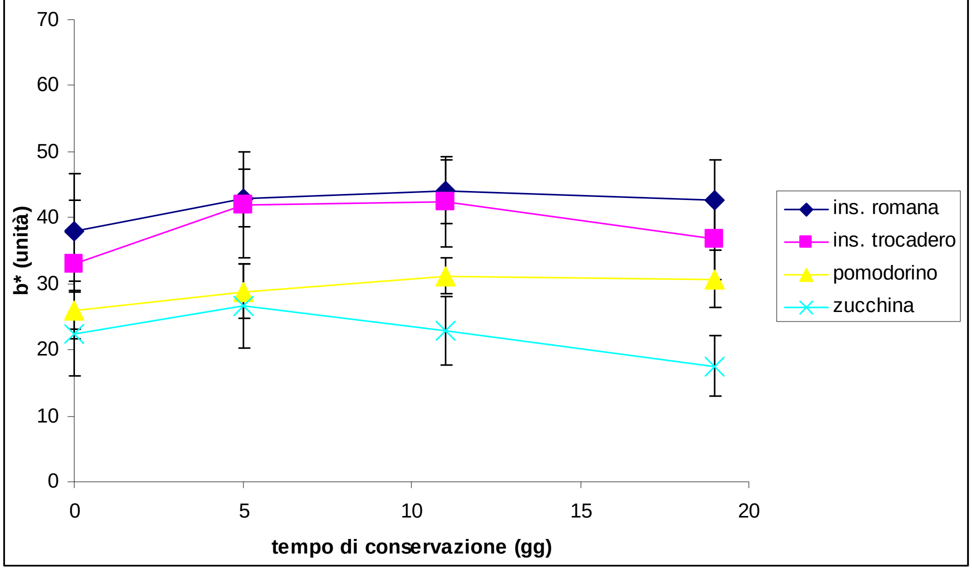


Fig. 6. Valore della coordinata colorimetrica standard CIE b* (blu-giallo) e ± dev. st. ,per tempo di conservazione (gg) di ortaggi



La differenza totale di colore ΔE è stata calcolata sempre rispetto al t_0. Per quanto riguarda i frutti, si evidenziano valori crescenti del ΔE, al crescere del tempo di conservazione, con andamenti molto simili tra pesca e susine e lievemente differenti rispetto a nettarina (Fig. 7). Per questi frutti, i valori di ΔE del primo tempo di conservazione (5 giorni) sono circa la metà dei valori calcolati per il tempo finale di 19 giorni. La variazione dunque è quanto mai consistente e indica un viraggio del colore importante. L'andamento crescente per questo parametro è anche mostrato dagli ortaggi: con zucchina e pomodorino che presentano valori abbastanza simili. Anche le insalate mostrano variazioni consistenti del parametro sempre in crescita (Fig. 8).

Molto interessante nella valutazione comparativa tra i tempi dell'aspetto colorimetrico è l'analisi dei valori di delta croma che rappresenta la variazione di due sole coordinate colorimetriche a* e b*, ossia della tinta o colore, senza considerare le variazioni di luminosità. Attraverso l'analisi di questo parametro e considerando il diagramma colorimetrico è possibile valutare gli spostamenti o i viraggi di colore in funzione dei tempi di conservazione.

Fig. 7 . Valore della differenza totale di colore Delta E tra coordinate colorimetriche standard CIE Lab, per tempo di conservazione (gg) di frutti

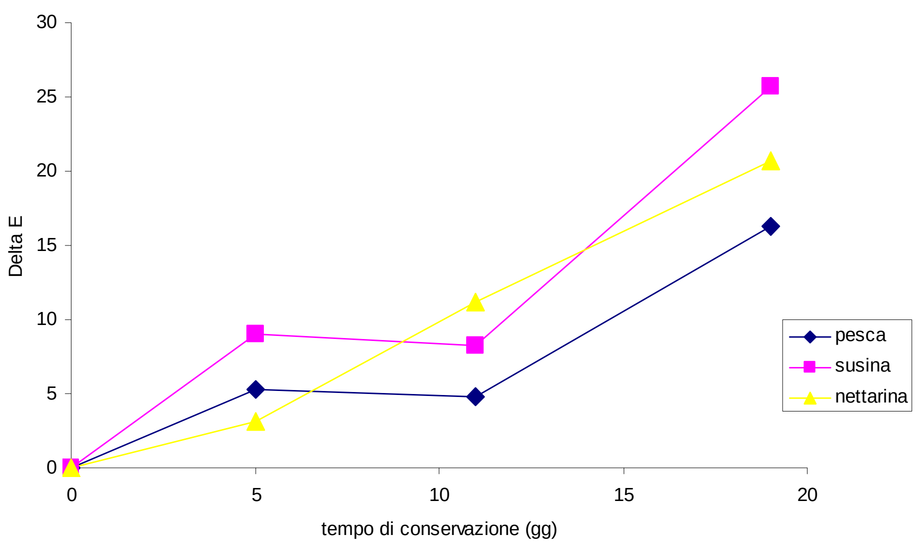


Fig. 8 . Valore della differenza totale di colore Delta E tra coordinate colorimetriche standard CIE Lab, per tempo di conservazione (gg) di ortaggi

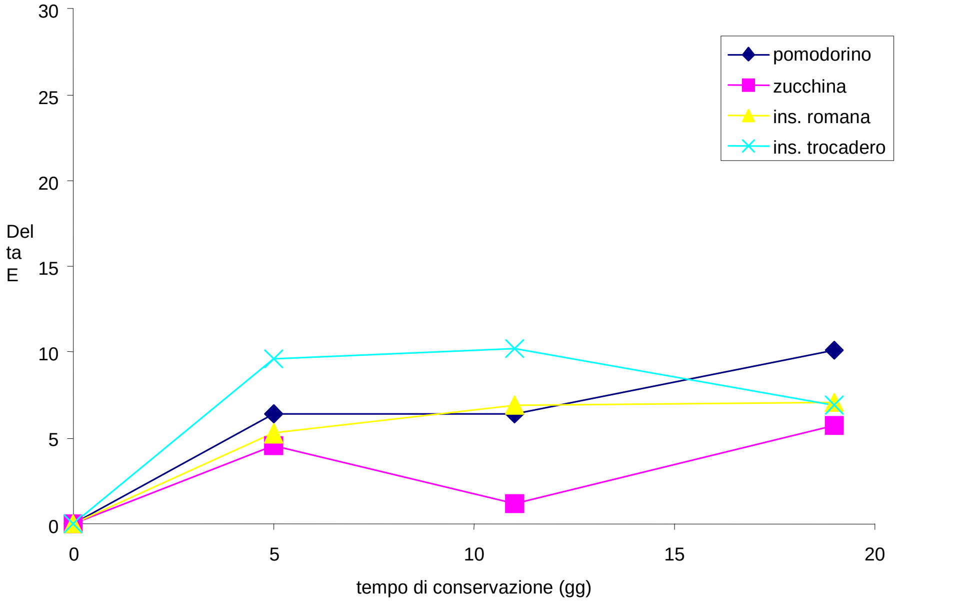
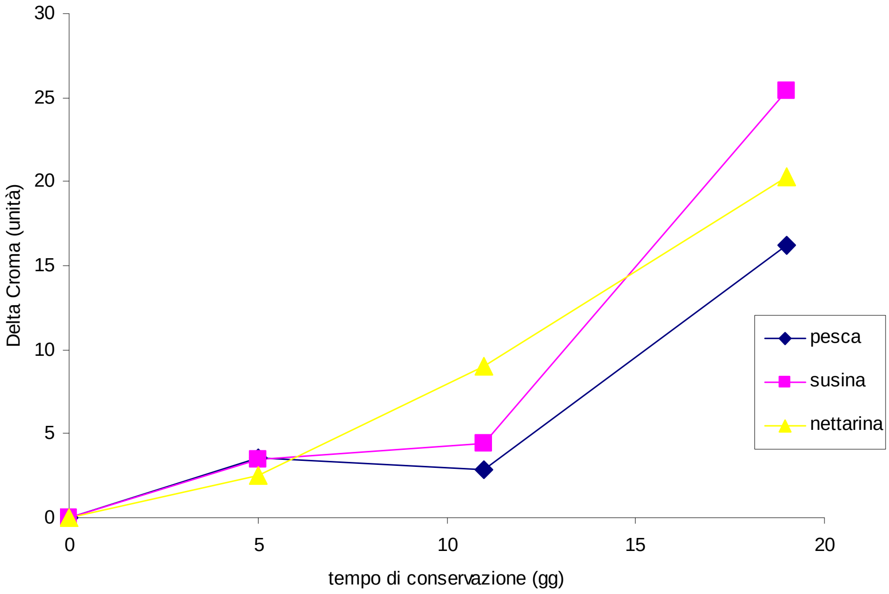


Fig. 9 . Valore della differenza totale di CROMA tra coordinate colorimetriche standard CIE a* e b*, per tempo di conservazione (gg) di frutti



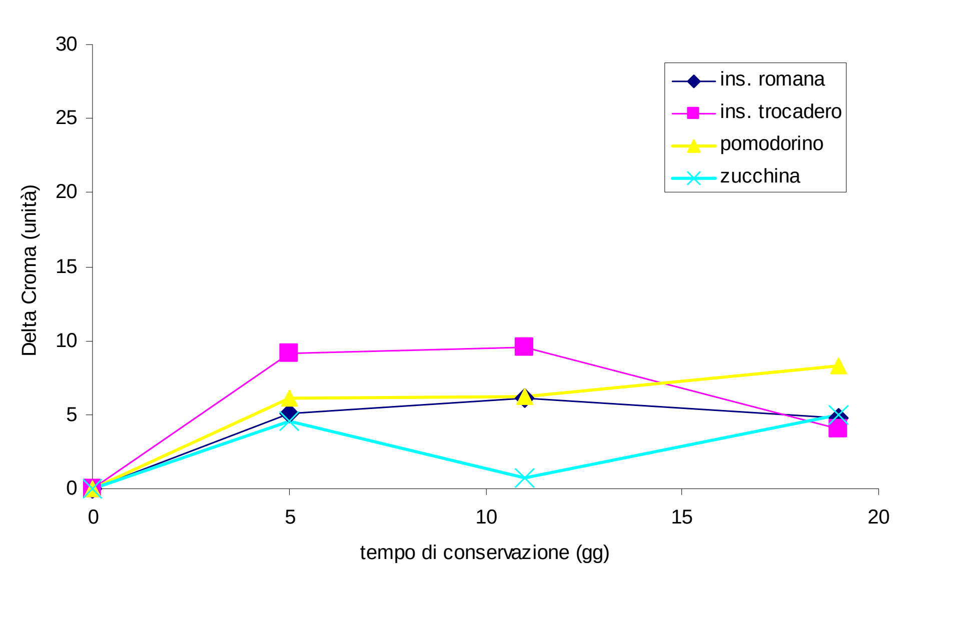


Fig. 10 . Valore della differenza totale di CROMA tra coordinate colorimetriche standard CIE a* e b*, per tempo di conservazione (gg) di ortaggi

Dall'analisi complessiva delle curve per tutti i gruppi di prodotti considerati si evince un comportamento molto simile a quello mostrato per il parametro delta E valutato precedentemente. Tali risultati indicano come l'influenza della luminosità nella variazione finale del colore sia piuttosto limitata rispetto invece alle variazioni indotte da crescenti tempi di conservazione sulle due coordinate di colore a*e b*. Il giudizio generale è che nelle condizioni di conservazione rappresentate dalla cassa refrigerazione passiva si manifesta una variazione consistente in termini di colore al crescere dei tempi di conservazione questa variazione e ampia soprattutto per i tempi più lunghi divenendo così apprezzabile da un occhio esperto. Questo aspetto è più evidente per i frutti (Fig. 9) e in particolare con la susina che mostra un evidente viraggio di colore dal giallo al rosso (sovramaturazione). I valori Δ croma evidenziano anche il diverso comportamento dei singoli prodotti sottoposti a conservazione: si può notare infatti come le variazioni siano più contenute negli ortaggi (Fig.10) ciò indica nel loro caso una discreta tenuta in termini di qualità per l’aspetto colore a fine trattamento.

4. Conclusioni

In conclusione, l’utilizzo dell’analisi spettro-colorimetrica si è rilevata utile metodologia per la valutazione non distruttiva dell’andamento qualitativo di prodotti ortofrutticoli conservati per lungo tempo in refrigerazione passiva.

Ciò è avvalorato anche dalle altre analisi effettuate durante la presente sperimentazione che convalidano i risultati esposti. Inoltre la tipologia di analisi si è rilevata di facile applicabilità e affidabilità, tenuto conto che le prove si sono svolte lungo un itinerario che ha toccato gran parte dell'Italia centrale e meridionale in un periodo non facile come il mese di agosto.
Il monitoraggio strumentale del colore ha altresì dimostrato la capacità di individuazione anticipata delle variazioni colorimetriche rispetto alla evidenza soggettiva degli operatori e quindi dei possibili consumatori, offrendo, perciò, una opzione previsionale molto utile per la gestione economica della magazzino.
Per quanto attiene alla cassa a refrigerazione passiva, complessivamente, è da notare una buona tenuta delle caratteristiche qualitative, analizzate almeno fino al 15 giorni di conservazione.
Nel complesso, la maggior variabilità si è notata per i tempi più lunghi, successivi a 15 giorni di conservazione, con il massimo, per 19 giorni. Bisogna ricordare che un tempo così lungo offre un margine operativo molto più ampio della normale necessità di trasporto ove non si superano in genere 10 giorni anche per trasporti internazionali a lunga distanza. I diversi prodotti rispondono differentemente alle tempistiche di conservazione. Bisogna inoltre rilevare come, per esigenze di sperimentazione, fosse stata adottata un'unica temperatura intermedia di conservazione, che può aver determinato uno stress da freddo per alcuni prodotti. Ciò lascia pensare che con un carico "dedicato", ovvero più omogeneo, i risultati si sarebbero potuti ottenere risultati conservativi migliori. Alla luce di quanto esposto, si può concludere che la tipologia di conservazione analizzata presenta interessanti potenzialità nell'assicurare azioni di conservazione che per tempi medio-lunghi (10-15 giorni) consentono comunque di garantire una limitata perdita di qualità organolettica su prodotti deperibili quali frutti, ortaggi e insalate.
Da questo tipo di esperienze l'ISMA ha messo in atto differenti valutazioni sperimentali che riguardano le metodologie non invasive. E' infatti, di notevole importanza, nel campo agro-alimentare, trovare una metodologia rapida ed affidabile in grado di stabilire in modo oggettivo la qualità dei prodotti ortofrutticoli. In tal senso, l'analisi d'immagine spettrale, da cui derivare informazioni sia spettrali che colorimetriche, è considerata di grande interesse in quanto tecnica rapida, non distruttiva e in grado di fornire numerose informazioni qualitative.

Bibliografia

1. AAVV Capire la comunicazione del colore. Manuale tecnico divulgativo X-Rite, 3100 44th Street S.W. Grandville, Michigan 49418 USA – 1999
2. Bodria L. 1999. Nuovi metodi per la valutazione della qualità dei prodotti ortofrutticoli. Mondo macchina. n° 9. pp.20-29.
3. Delwiche, M.J. and R.A. Baumgardner. 1985. Ground color as a peach maturity index. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 110:53-57.

4. Dull, G.G., Birth, G.S. and Magee, J.B.. 1980. Nondestructive evaluation of internal quality. HotScience 15(1), 60-63. McGuire R.G (1992) Reporting of objective color measurement. HortScience27 (12) 1254-1255
5. Guizard C. Bellon V., Sevila F. 1992. Vision artificielle dans les Industries Agro-alimentaires: méthodes, techniques, choix, 1ere ed. CEMAGREF eds, Montpellier (FRANCE) pp 205-207.
6. Menesatti P. 1996. La visione artificiale e l'analisi dell'immagine in agricoltura. Mcmicrocomputer. n. 160. pp. 158-166.
7. Menesatti P. Paglia G. 2000. A Drop Damage Index (DDI) to compare fruit and vegetables resistance to handling. International Multidisciplinary Conference of Integrated View of Fruit and Vegetable Quality. The University of Georgia - Georgia Experiment Station – Griffin U.S.A. May 1 - 3, 2000.
8. Moresi M., De Santis D., Cerrato A., Estrazione di pigmenti da reseda e robbia, 2001, Regione Lazio ARSIAL atti Colture alternative per le aree collinari del Lazio pp. 45-54,convegno Sviluppo di produzioni vegetali di nicchia ad alto valore aggiunto per gli ecosistemi collinari e montani del Lazio 27/1/01 Az dimostrativa Caprarola (VT)
9. Planton, G.. 1997. Albicocco: un codice di colore al servizio della qualità. Rivista di Frutticoltura – N. 7/8.
10. Pompei C. (1986) La valutazione del colore nei prodotti alimentari. Tecnica delle conserve alimentari 2, 247-258)
11. Slaughter, D. Nondestructive determination of internal quality in peaches and nectarines. Transactions of the ASAE, 38 (2): 617-623, March - April 1995.
12. Tillett R D., 1991. Image analysis for agricultural processes: a review of potential opportunities, Journal of agricultural Engineering research; 50; 247-258.

Il colore nella filiera del frumento duro

DANIELA SGRULLETTA, ESTER DE STEFANIS
ISTITUTO SPERIMENTALE PER LA CEREALICOLTURA
Via Cassia, 176 – 00191 Roma, Tel. 06-3295705, Fax: 06-36306022
sgrulletta@cerealicoltura.it

Riassunto

Per consuetudine, il consumatore di pasta alimentare preferisce prodotti di un bel colore giallo ambrato, che non presentino punti neri o altre alterazioni di struttura, come risulta con l'uso di granella sana e di buona qualità e di adeguati processi tecnologici (macinazione e pastificazione), che riescano a mantenere il giusto equilibrio tra pigmenti gialli e bruni e reazioni enzimatiche ossidative.
Il lavoro prende in esame il colore giallo, importante elemento qualitativo per il mercato del frumento duro, considerando i fattori intrinseci ed estrinseci che lo influenzano e i metodi analitici che ne consentono un'accurata valutazione sui principali prodotti della filiera, granella, semola e pasta.

1. La qualità nel settore agroalimentare

Tra le definizioni del concetto di qualità, concetto estremamente complesso per la sua dipendenza dal rapporto che si instaura tra chi lo esprime e il prodotto stesso, quella più adatta all'attuale contesto politico-economico vede la qualità come rispondenza di un prodotto a precisi standard e sancisce che la sua valutazione non può avvenire se non attraverso un confronto con idonei riferimenti (Pompei, 1988).
Un valido e corretto sistema di verifica è anche alla base della definizione di qualità di un alimento come "insieme di tutte le caratteristiche che contraddistinguono un prodotto e sono importanti nel determinarne il grado di accettabilità da parte del mercato".
E' ormai ampiamente riconosciuto che per produrre qualità nel settore agroalimentare, dove le esigenze da soddisfare sono quelle dei consumatori e dei clienti che acquistano materie prime e semilavorati, occorre sviluppare un adeguato sistema che richiede un approccio integrato con l'intero ciclo produttivo (dalla produzione agricola, alla trasformazione tecnologica, alla commercializzazione del prodotto) e realizzare un efficace controllo di qualità, mirato a verificare il raggiungimento degli obiettivi, in ogni sua fase, dalla materia prima al prodotto finale, che, verosimilmente, avrà un'elevata qualità commerciale se rispondente agli standard richiesti dall'acquirente e/o imposti dalle leggi.

2. La qualità della pasta alimentare

Il grano duro ha caratteristiche specifiche che lo rendono la materia prima ideale per la produzione di pasta alimentare. In Italia, prima per consuetudine poi per legge, per la preparazione della pasta alimentare è utilizzata la semola di frumento duro (*Triticum durum*) di cui la pasta alimentare mantiene quasi inalterati i principi nutritivi e che si ricava dalla macinazione delle cariossidi del frumento duro, di colore ambrato e di aspetto vitroso.
La definizione della qualità di una pasta è molto complessa, perché comprende diversi tipi di valutazione (Sgrulletta et al., 1999) e, di conseguenza, diversi tipi di *standard* qualitativi (Fig.1).

Aspetto soddisfacente (colore e aspetto)
Gradibilità (aroma, sapore)
Elevata resistenza alla cottura (nervo, collosità, ammassamento)
Adeguato valore nutritivo (energia, fibra alimentare, proteine di medio valore biologico)
Rispondenza ai requisiti igienico-sanitari

Valori ottimali
Assenza di attributi negativi

Fig. 1 – Caratteristiche richieste alla pasta

Secondo le aspettative del consumatore, una pasta di elevata qualità deve avere un bel colore giallo ambrato, odore e gusto tipico e, inoltre, deve essere sciolta, con buon nervo e priva di collosità dopo cottura. Questi ultimi attributi vengono valutati nell'attribuire il valore di cottura ad un campione di pasta (D'Egidio et al., 1982).
È parimenti importante il valore nutritivo del prodotto (contenuto calorico e in fibra alimentare e concentrazione proteica), per la cui valutazione sono necessarie accurate analisi chimiche e biochimiche, nonché la sua salubrità determinata attraverso controlli delle caratteristiche microbiologiche che ne accertino la rispondenza ai requisiti igienico-sanitari.
La prima caratteristica che attrae, quindi, l'attenzione del consumatore alla fine del ciclo produttivo, che nel caso del grano tradizionalmente va dalla raccolta della granella alla produzione di pasta, è l'aspetto del prodotto, che comprende il colore, e il tipo di confezionamento; all'atto dell'acquisto l'altro fattore che condiziona le scelte dell'acquirente è il prezzo; subito dopo assumono un ruolo importante le caratteristiche organolettiche (gusto e consistenza), determinanti per il grado di accettabilità di una pasta alimentare, e, da ultima, ma non ultima per rilevanza, la

qualità nutrizionale, che include anche eventuali contaminazioni e/o la presenza di fattori antinutrizionali.

3. Il colore nella filera del frumento duro

Ma perché il colore è considerato uno dei principali fattori qualitativi per i prodotti del frumento duro?

Bisogna sottolineare innanzi tutto che l'aspetto dei prodotti alimentari ha un'importanza rilevante nella scelta dell'acquirente al punto che l'industria del settore, ben consapevole della veridicità del detto "si mangia anche con gli occhi", studia particolarmente il fenomeno per identificare la forma e il colore più attraenti per i nuovi prodotti con la finalità di superare il primo esame "qualitativo" e avere, quindi, maggiori garanzie di inserirli con successo sul mercato. D'altra parte, impegna anche molte risorse economiche per mantenere costanti le caratteristiche visibili di prodotti tradizionali di largo consumo, che hanno già un loro spazio in un mercato, che si mostra, però, diffidente davanti a non giustificabili innovazioni.

Per consuetudine, il consumatore di pasta alimentare preferisce prodotti di un bel colore giallo ambrato (forse la memoria va al colore dei campi di grano maturo), che non presentino punti neri o altre alterazioni di struttura, come risulta con l'uso di granella sana e di buona qualità e di adeguati processi tecnologici (macinazione e pastificazione), durante i quali le variazioni dei parametri pressione, umidità e temperatura riescano a mantenere il giusto equilibrio tra pigmenti gialli e bruni e reazioni enzimatiche ossidative. Il colore giallo della pasta sembrerebbe, quindi, garantire al consumatore che sta acquistando un prodotto di qualità superiore ottenuto nel rispetto delle specifiche e delle condizioni fissate, cioè di tutti i fattori concatenati che concorrono alla qualità.

Il colore delle paste, uno degli elementi che determina l'aspetto soddisfacente per l'acquirente e un'importante fattore qualitativo per il mercato del frumento duro, è legato in particolare a due attributi: *luminosità e colore giallo*.

Il processo di macinazione ha una forte influenza sulla *luminosità* della semola e, per conseguenza, della pasta in quanto la presenza di materiale cruscale può rendere meno brillante l'aspetto del prodotto.

Il colore giallo è un tradizionale piuttosto che funzionale marchio di qualità per la pasta e dipende essenzialmente dai pigmenti carotenoidi (carotene e xantofille) naturalmente presenti nel grano e geneticamente determinati (Johnsthon et al., 1983; Alessandroni et al., 1993). La distribuzione dei pigmenti nella cariosside non è omogenea; infatti, è negli strati più esterni che essi sono principalmente localizzati. Il grano duro contiene circa una dozzina di pigmenti: il più noto è il carotene, che rappresenta ca l'1% del totale dei pigmenti. I pigmenti più abbondanti sono le luteine.

Come precedentemente discusso, il fattore più importante che influenza la concentrazione in pigmenti è la varietà di grano; non occorre trascurare però anche i fattori pedologici (sistema colturale, composizione del terreno e tipo di fertilizzante)

che possono indurre variazioni di entità variabile tra il 15 e il 20%. Non quantificabili perdite di pigmenti si possono determinare durante il breve periodo di maturazione del grano post-raccolta; senza dimenticare che anche il tempo e le modalità di conservazione della granella prima della macinazione possono depauperare la concentrazione in pigmenti (Quaglia, 1988).
E' stato ricordato un altro importante fattore, oltre il contenuto in pigmenti, che influenza il colore della semola e della pasta, cioè l'attività della lipossigenasi, enzima, localizzato prevalentemente nel germe, che, in certe condizioni di temperatura, di umidità e di pH, può determinare la degradazione per ossidazione dei pigmenti carotenoidi (Borrelli et al., 1999).
Anche il livello e l'attività della lipossigenasi sono legati alla base genetica della varietà di grano, risentendo, però, seppure in misura minore, delle condizioni agronomiche.
Il colore del prodotto finale è la risultante quindi del tipo di materia prima, che può presentare un'elevata variabilità, e delle condizioni applicate durante la conservazione e nei processi di trasformazione, diagramma di macinazione e processo di pastificazione; quest'ultimo può causare una perdita di pigmenti carotenoidi variabile dal 30 al 60 % (MacDonald, 1979), se le condizioni di essiccamento non sono tali da prevenirne o minimizzarne l'ossidazione.

4. Principali metodi di analisi

Si può senza dubbio affermare che il colore giallo è, nella filiera del frumento duro, un fattore di qualità importante solo per il settore "marketing" non avendo nessun riscontro nelle proprietà funzionali o nutrizionali: non di meno è un aspetto della qualità richiesto e che necessita quindi di adeguati metodi analitici per monitorarne il livello in tutti i prodotti della filiera, granella, semola e pasta.

4.1 Metodo chimico

Il metodo standard di analisi è il metodo chimico (AACC, 1983) basato sull'estrazione dei pigmenti carotenoidi con butanolo saturo d'acqua e sulla misura colorimetrica dell'estratto dopo filtrazione. E' applicabile sui prodotti finemente macinati e si esprime come ppm di β-carotene.
Si ritiene che una semola ha un buon colore se presenta un contenuto in ppm di β-carotene > 5,0.

4.2 Spettroscopia nel vicino infrarosso

Recentemente sono stati ottenuti buoni risultati anche con la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIRS), con strumenti che operano nell'intervallo di lunghezza d'onda 400-2500 nm, utilizzando come metodo di riferimento per lo sviluppo delle calibrazioni sia il metodo chimico (McCaig et al., 1992) che la colorimetria a riflessione (Sgrulletta e De Stefanis, 1997).

4.3 Colorimetria a riflessione per la valutazione del colore

I colorimetri (tristimolo) a riflessione, all'inizio un'alternativa al metodo chimico basato sull'estrazione dei pigmenti con solventi organici, poi ampiamente usati per la valutazione del colore sui prodotti del frumento duro (semola e pasta, sia intera che macinata), permettono di valutare simultaneamente tutte le varianti di colore del materiale in esame con una misura rapida, semplice e non distruttiva. Questi strumenti risultano adatti per l'analisi dei prodotti del frumento duro poiché sono dotati di una sorgente luminosa (lampada Xenon pulsata ad alta intensità) che simula la distribuzione spettrale dell'illuminante diurno D65 e possono effettuare le misurazioni nel sistema colorimetrico CIE 1976 (Spazio L*, a*, b* e Osservatore Std. 10°).

La coordinata cromatica L* rappresenta una misura di luminosità nell'intervallo nero (= 0) bianco (= 100), mentre la coordinata a* misura le differenze tra toni rossi e verdi, infatti, valori positivi di a* indicano presenza di riflessi di colore rossastro nel materiale in esame. Infine, la coordinata b* stima le differenze tra toni blu e giallo ed è, quindi, una misura diretta della colorazione gialla (Oliver et al., 1992).

La Fig. 2 mostra la variabilità della coordinata b* in campioni di pasta commerciale formato spaghetti interi (media: 36,1; valori min 31 e max 41), determinata con uno strumento a riflettanza (Minolta, mod. CR300).

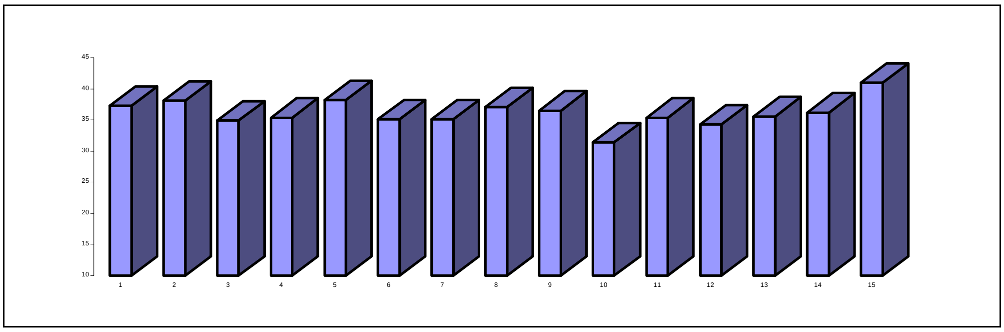


Fig. 2 - Indice di giallo (coordinata b*) determinato su campioni di paste commerciali

L'applicazione della colorimetria a riflettanza alle paste intere crude, utilizzando apposite celle che consentono di ottenere una superficie liscia e piana, fornisce l'esatta valutazione dell'aspetto che il prodotto mostra all'acquirente, considerando che durante il processo tecnologico, che porta alla produzione della pasta, si verifica un addensamento del colore sulla superficie dello spaghetto.

L'indice di giallo (= valore di b*) misurato sulla semola, utilizzando un accessorio provvisto di vetro, è strettamente correlato con la quantità di pigmenti carotenoidi determinati con il metodo chimico. Il contenuto in pigmenti gialli della semola dipende dal tipo di materia prima utilizzata. Un indice di giallo >22 è considerato un

valore ottimale per una semola destinata alla produzione di pasta di qualità superiore.

Adattamento del metodo per l'analisi del colore giallo sulla granella di frumento duro. Il metodo a luce riflessa è applicabile anche alla granella opportunamente preparata con un procedimento rapido che prevede macinazione (vaglio 0.5 mm) e opportuno setacciamento dello sfarinato (3 min con agitazione automatica su seta 190-193 μ) per eliminare la frazione cruscale che, comprensibilmente, può alterare la valutazione del colore giallo con i colorimetri a riflessione. Come mostrato nella Fig. 3, i valori della coordinata b* determinati sullo sfarinato setacciato con lo stesso strumento usando l'accessorio provvisto di vetro sono inferiori ai valori ottenuti sulla semola (verosimilmente, per le diverse dimensioni delle particelle dei due materiali e/o per effetto del processo di macinazione) ma sono a loro strettamente correlati. Opportune equazioni di regressione permettono di prevedere i valori della semola sulla base dei risultati ottenuti sugli sfarinati (Sgrulletta e De Stefanis, 1993; Sgrulletta et al., 1999).

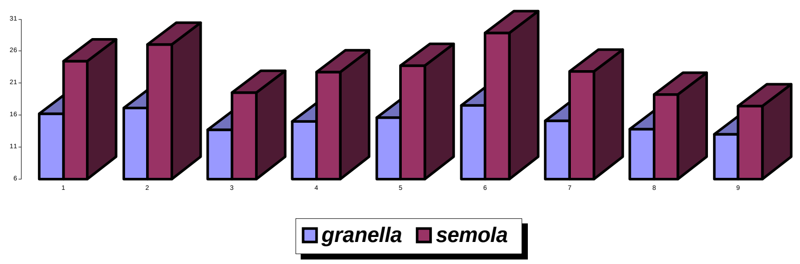


Fig. 3 - Indice di giallo (coordinata b*) determinato su nove varietà di frumento duro

L'adattamento del metodo a luce riflessa alla granella, per mezzo di un procedimento di preparazione facile e di rapida esecuzione, evitando la fase lunga e laboriosa di trasformazione in semola, è conveniente ed utile per classificare in tempo reale la produzione di frumento duro anche sulla base del parametro "colore" ed ha consentito di inserire un ulteriore elemento di qualificazione nel sistema di controllo della qualità della produzione al momento della consegna della granella da parte del produttore al centro di stoccaggio, che, in tal modo, è in grado di immagazzinare il prodotto per partite qualitativamente omogenee e di proporre al trasformatore granella di frumento duro qualificata, permettendogli così di selezionare la materia prima adatta alla produzione di pasta della qualità richiesta dal consumatore.

Bibliografia

1. Alessandroni A., De Stefanis E., Sgrulletta D. 1993. Semolina and pasta color:
2. genetic, agronomic and technological aspects. Ital.Food & Bev.Techn. 1: 21-24).
3. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. AACC, St.Paul, Mn. 1969 method:30-11
4. Borrelli G.M., Troccoli A., Di Fonzo N., Fares C. 1999. Durum wheat lipoxygenasi activity and other quality parameters that affect pasta color. Cer. Chem. 76: 335-340
5. D'Egidio M.G., De Stefanis E., Fortini S., Galterio G., Nardi S., Sgrulletta D.and Bozzini A.. 1982. Standardization of cooking quality analysis in macaroni and pasta products. Cer.Food World 27: 367-368
6. Johnsthon R.A., Quick J.S., Ammond J.J. 1983. Inheritance of semolina color in six durum wheat crosses. Crop Sci. 23: 607-610
7. McCaig T.N., McLeod J.G., Clarke J.M., and DePauw R.M. 1992. Measurement of durum pigment with a Near-Infrared instrument operating in the visibile range. Cer.Chem. 69(6):671-772
8. McDonald C.E. 1979. Lipoxygenasi and lutein bleaching activity of durum wheat semolina. Cer.Chem. 56: 84-89
9. Oliver J.R., Blakeney A.B., and Allen H.M.1992. Measurement of flour color in color space parameters. Cer.Chem. 69 (5): 546-551
10. Pompei C. 1988. Moderni orientamenti del controllo di qualità. Progetto strategico "Nuovi orientamenti dei consumi e delle produzioni alimentari" CNR ed.
11. Quaglia G.B. 1988. Other durum wheat products. In "Durum wheat chemistry and technology. Fabriani G. and Lintas C. (eds.) 15: 263-282
12. Sgrulletta D., De Stefanis E. 1993. Adattamento del metodo di valutazione del colore a luce riflessa allo sfarinato integrale di frumento duro. Tecn.Mol. 1: 1-4
13. Sgrulletta D. and De Stefanis E. 1997. Simultaneous evaluation of quality parameters of durum wheat (*Triticum durum)* by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. Ital.J.Food Sci. N.4, 9: 295-301
14. Sgrulletta D., De Stefanis E., Conciatori A. 1999. Analisi veloce del colore giallo sulla granella. Il sistema qualità nella filiera frumento duro. Tecn.Mol. 8:861-865
15. Sgrulletta D., De Stefanis E., Stefanini R. 1999. Controllo di qualità per i prodotti del frumento duro. Tecn.Mol. 4:391-398

Applicazioni di misura del colore nel settore alimentare

ALBERTO DALL'AVA, FEDERICO RAMPAZZO, MAURIZIO D'AGOSTINI
DV S.R.L.
V.le Industria 64 – 35129 Padova, Tel. 049 8070024, Fax: 049 772477
infospectroscopy@dvoptic.com

1. Introduzione

Le tecniche di analisi spettrale possono trovare applicazione nel settore alimentare sia in ambito industriale che di ricerca. Una delle applicazioni più promettenti riguarda l'analisi delle sostanze alimentari di origine vegetale. Le potenzialità del mercato risultano notevoli e le tecniche di analisi attualmente in uso, basate su telecamere a colori CCD o su telecamere a filtro monocromatico, non garantiscono risultati soddisfacenti per quanto riguarda le fasi di selezione e di classificazione dei vegetali.
Il sistema di analisi per la classificazione delle sostanze alimentari vegetali deve poter eseguire:

- misurazione del colore
- misurazione del grado di maturazione
- misurazione del contenuto di zucchero
- evidenziazione di eventuali difetti

La curva dello spettro in riflettanza nell'area VIS-NIR è caratterizzata da bassi valori nel visibile (400-700 nm), a causa dell'assorbimento della luce da parte di clorofille e carotenoidi, e da rapido incremento dei valori in area NIR a causa delle alte proprietà diffusive delle pareti cellulari.

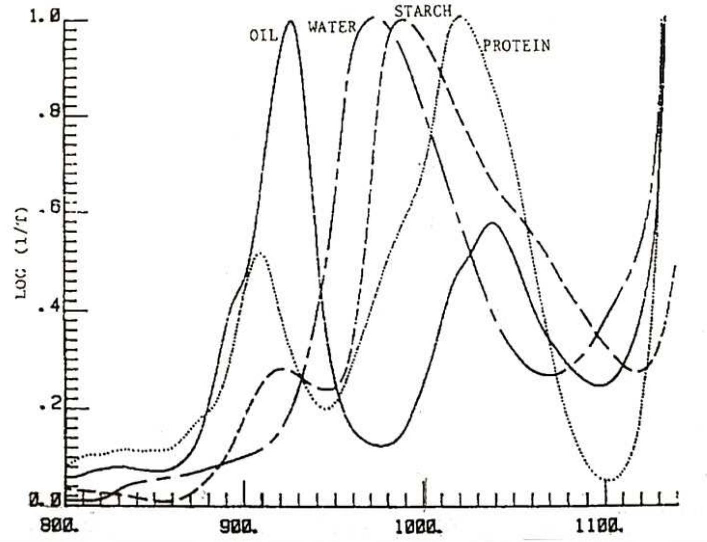


Fig. 1

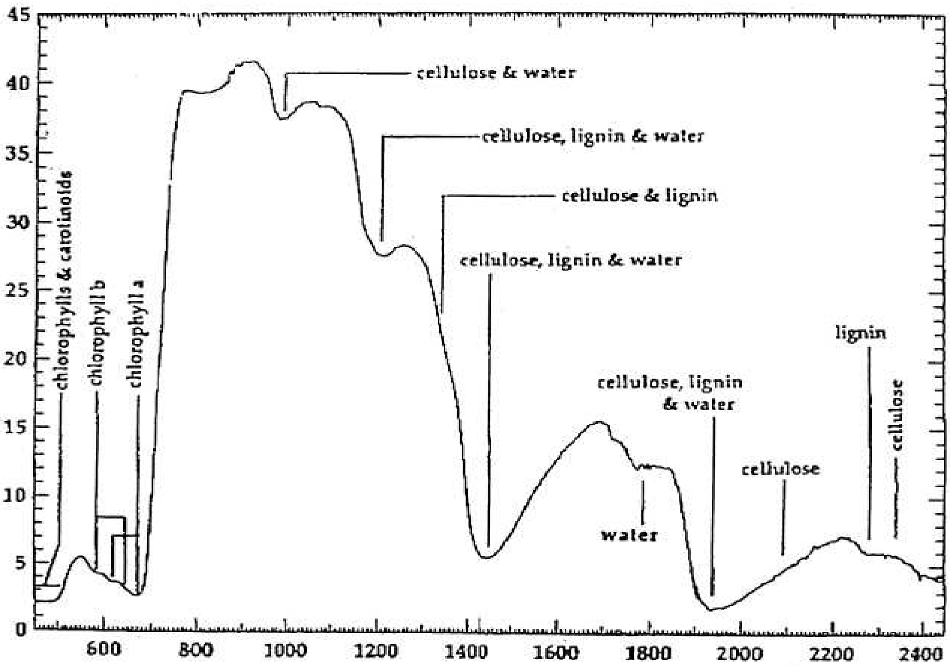


Fig. 2

Il grafico relativo all'assorbimento in area 400-2500 nm fornisce le seguenti indicazioni:

- assorbanza di clorofille a e b nell’area VIS
- pendenza del ROSSO-INFRAROSSO nell’area NIR
- assorbanza di oli, acqua, amido nell’area NIR

Sulla base del grafico è così possibile correlare le variazioni di colore dei vegetali, e conseguentemente il loro grado di maturazione con le modificazioni del contenuto di carotenoidi e clorofille. È inoltre possibile ottenere ulteriori informazioni dal rapporto ROSSO-INFRAROSSO. Abbiamo infatti ottenuto una buona correlazione tra la devariazione del rapporto ROSSO-INFRAROSSO e il grado di maturazione della frutta.

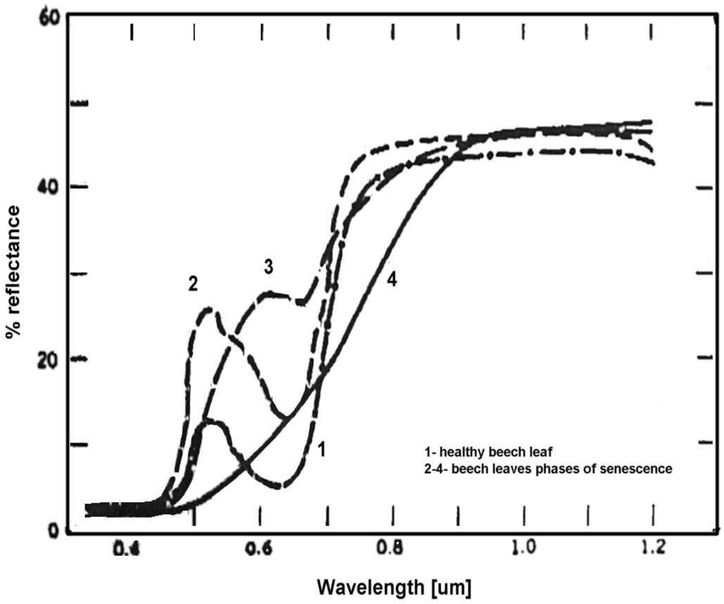


Fig. 3

Definiamo il rapporto ROSSO-INFRAROSSO :

$$\frac{NIR}{RED} = \frac{800 \ [nm]}{670 \ [nm]}$$

o la differenza normalizzata:

$$ND = \frac{800 \ - 670 \ [nm]}{800 \ + 670 \ [nm]}$$

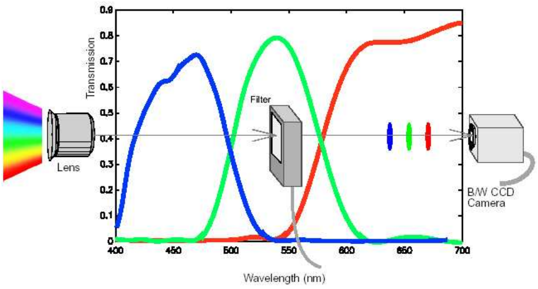
Nel grafico della figura 3 è descritto il comportamento dei vegetali durante le varie fasi della maturazione.
Si distinguono 4 fasi di variazione dello spettro , da quella iniziale corrispondente alla fotosintesi a quella finale corrispondente alla senescenza.
Il concetto può essere impiegato alla biomassa in genere.

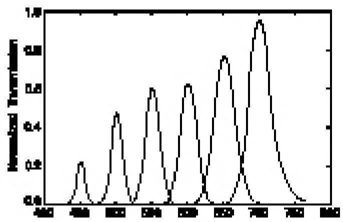
2. Principio di funzionamento

Per ottenere una immagine spettrale vengono usate principalmente due tecniche; esse sono:

- Filtro selezionabile elettronicamente
- Spettrometro di immagine

Nel filtro di immagine selezionabile vengono controllati elettronicamente gli elementi a cristalli liquidi interni al filtro stesso per selezionare un intervallo di lunghezze d'onda da trasmettere mentre tutte le altre vengono bloccate.





Lo spettrometro di immagine si basa invece su di un elemento di dispersione della luce, un reticolo che opera in trasmissione o in riflessione, con la capacita' di mantenere coerenza spaziale attraverso il cammino ottico.



Spettrometro di immagine a trasmissione



Spettrometro di immagine a riflessione

La nostra scelta e' caduta sullo spettrometro di immagine ImSpector con reticolo a trasmissione basato su tecnologia PGP (Prism-Grating Prism). L'ImSpector

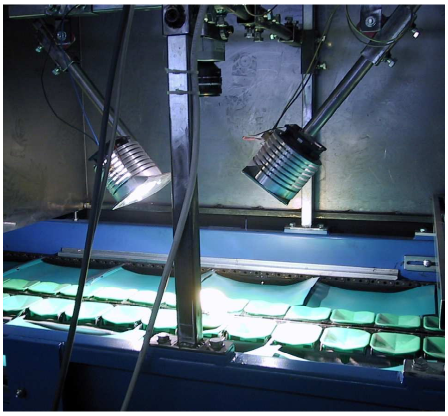
secondo la nostra opinione e' il più indicato per le applicazioni industriali essendo uno strumento meccanicamente robusto e otticamente monoassiale.

3. Setup e hardware richiesto

Per una linea di controllo di vegetali un aspetto molto importante e' la velocità, mentre ciò che riguarda la precisione e il fattore disturbi non risulta essere stringente. Tale aspetto risulta invece fondamentale per la misura del colore.

L'hardware da noi utilizzato e' composto da:

- camera pulix
- frame grabber MVInspecta
- illuminazione con lampada alogena non filtrata nell'IR
- PC Pentium 700 MHz

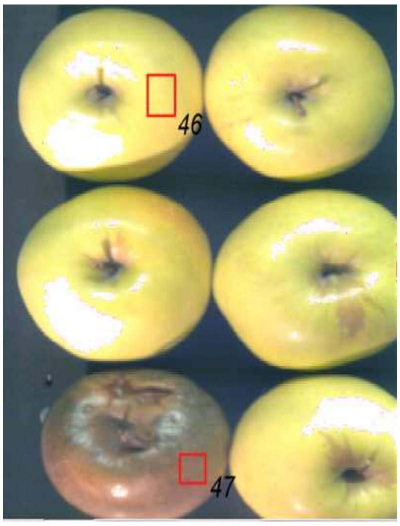


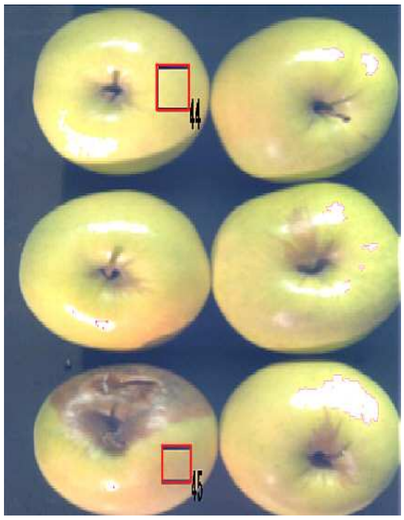


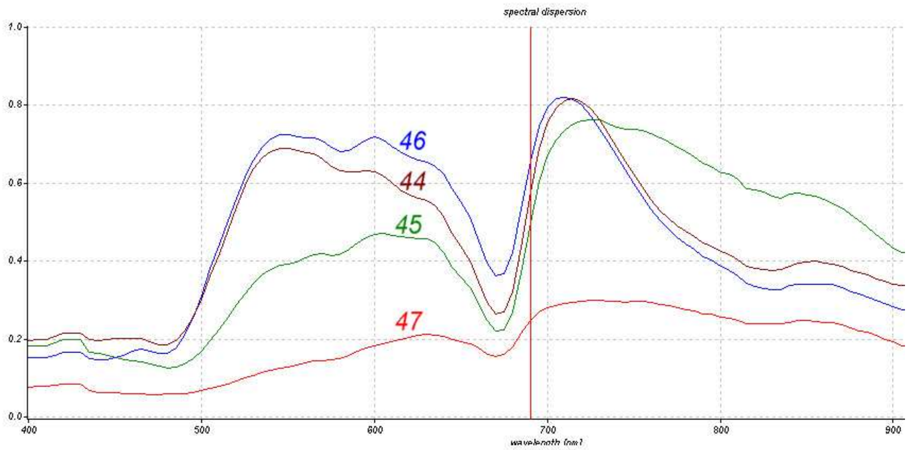
4. Acquisizioni

Nelle seguenti acquisizioni e' possibile vedere attraverso i grafici che mostrano le variazioni spettrali di alcuni vegetali durante il periodo maturazione un comportamento comune. La variazione dello spettro e' visualizzata in quattro differenti momenti tra uno stato di attività completa di fotosintesi e la totale senescenza. Il rapporto rosso-infrarosso può essere applicato in generale alla biomassa per dare una indicazione dello stato di salute della biomassa stessa. Le figure seguenti mostrano alcuni frutti e vegetali quali mele, pesche, pomodori peperoni, etc.

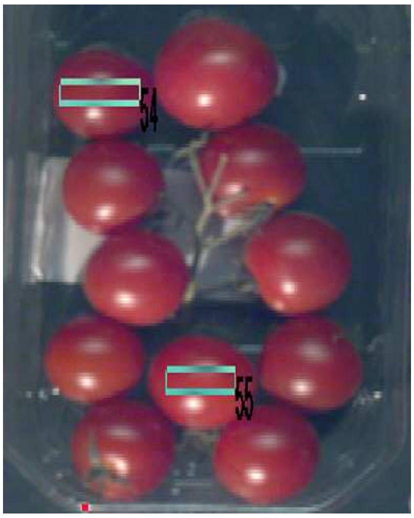
4.1 Analisi su mele

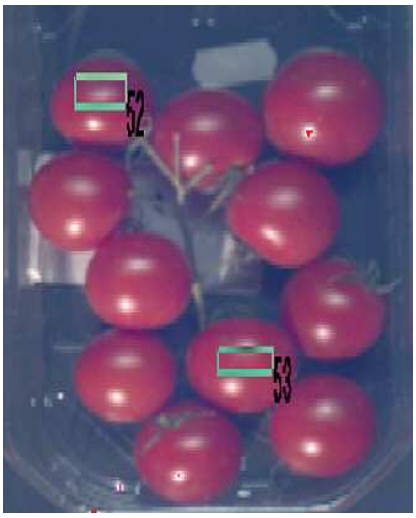


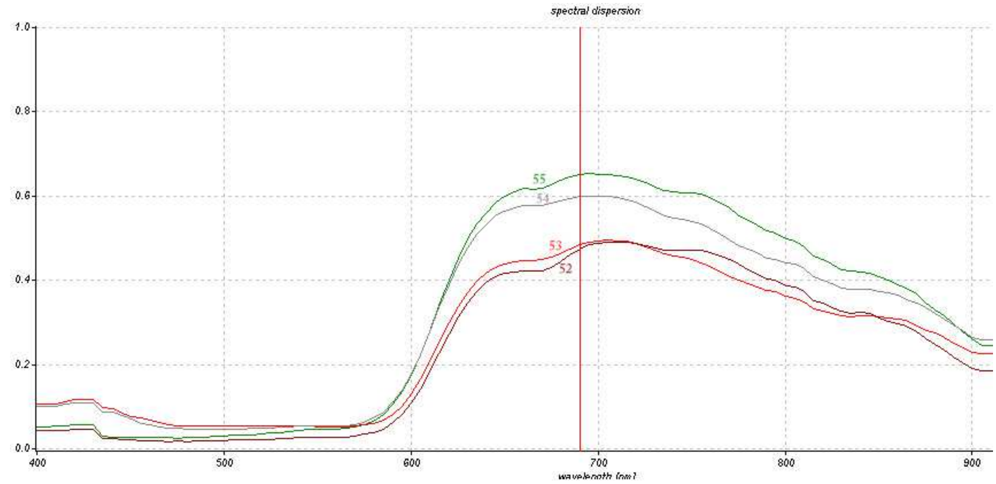




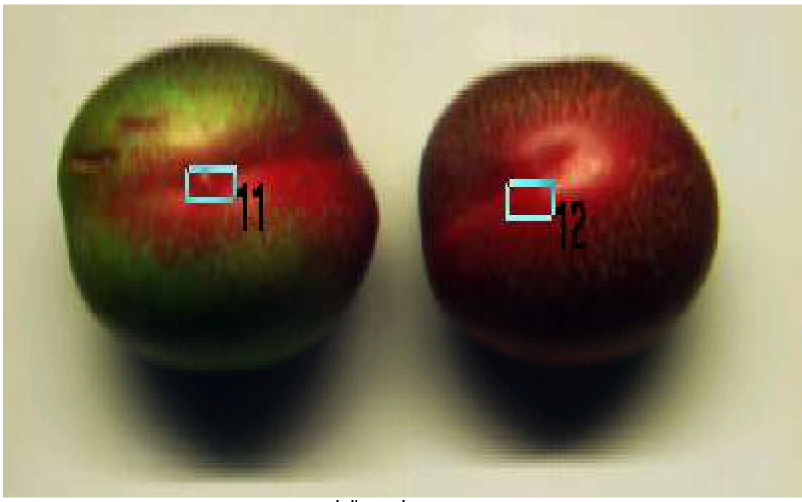
4.2 Analisi su pomodorini

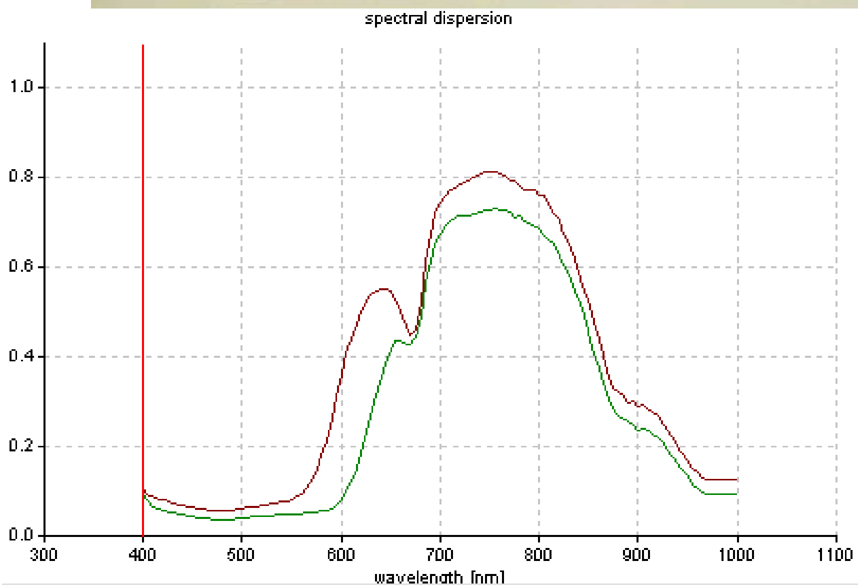




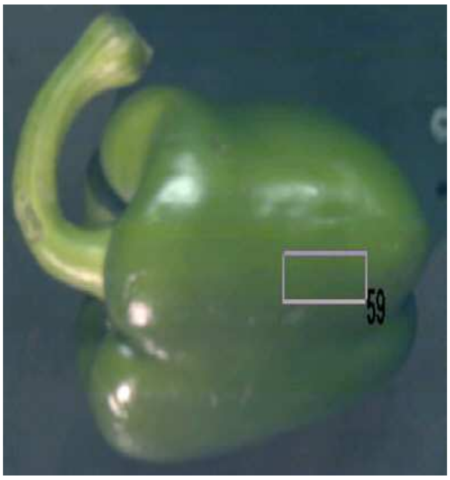


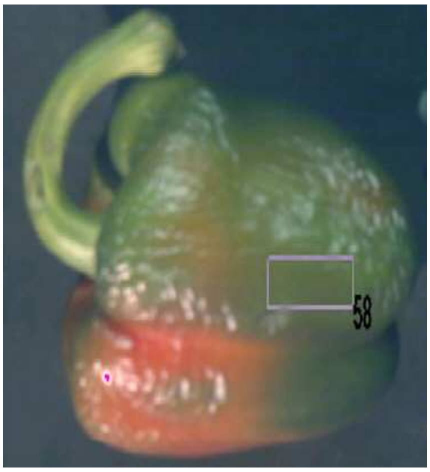
4.3 Analisi su pesche

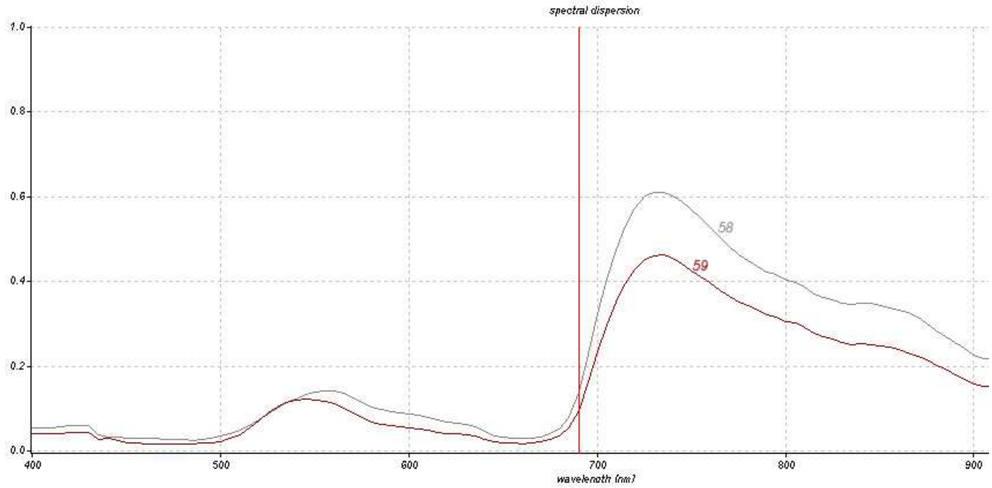




4.4 Analisi su peperoni







Bibliografia

1. E. Herrala and J. Okkonen, “Imaging spectrograph and camera solutions for industrial applications”, Intern. Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, Vol. 10, No 1, pp. 43-54, 1996.
2. G. Wyszecki and W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formula*, 2nd ed., Wiley, New York, 1982.
3. G. D. Finlayson and M. S. Drew, “Constrained least-squares regression in color spaces”, Journal of Electronic Imaging 6, No 4, pp. 484-493, 1997.
4. E. Marszalec and M. Pietikäinen, “On-line color camera calibration”, *Proc. of 12th IAPR Intern. Conf. On Pattern Recognition*, Vol I, pp. 232-237, IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, California, 1994.
5. E. Marszalec and M. Pietikäinen, “Color measurements based on a color camera”, Proc. SPIE 3101, pp. 170-180.
6. J. Okkonen, T. Hyvarinen and E. Herrala, “AISA airborne imaging spectrometer - on its way from hyperspectral research to operative use”, Proc. of 3rd Intern. Airborne Remote Sensing Conference and Exhibition, 7-10. July 1997, Copenhagen, Danmark.
7. Timo Hyvarinen, Esko Herrala and Alberto Dall’Ava, “Direct sight imaging spectrograph: a unique add-on component brings spectral imaging to industrial applications”, Presented at 1998 IS&T/SPIE’s Symposium on Electronic Imaging: Science and Technology (EI98), in Conference 3302: Digital Solid State Cameras: Design and Applications, Paper 3302-21, January 25-30, 1998, San Jose Convention Center, San Jose, California.

Colour-based inspection for food quality

V. CAPPELLINI, M. BARNI, F. BARTOLINI, A. M. BONACCHI
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRONICA, UNIVERSITÀ DI FIRENZE
Via S .Marta, 3 – 50139 Firenze, Tel. 055 4796279, Fax 055 494569
cappellini@det.unifi.it

Abstract

An Intelligent Perception System (IPS) is presented which makes full-rate automated inspection of chicken meat feasible. It analyses RGB images representing the chickens after they have been washed and plucked and detects defects such as burns, hematomas and blisters, together with other relevant features. First the chicken is extracted from the background and it is segmented into its anatomic parts. Then, detective areas are identified by means of morphological reconstruction. Finally, defects are classified by comparing their features against the defect description contained in a reference database.

1. Introduction

Nowadays, quality control of alimentary products is mainly performed by means of manual inspection; however, in many cases inspector's capabilities can not meet the high-speed production rates achieved by means of the modern manufacturing facilities. The introduction of machine vision tools can allow a full-rate automated inspection of alimentary products. In this paper an Intelligent Perception System (IPS) devoted to on line quality control of chicken meat before packing is presented[1]. The IPS analyses images representing chickens after they have been washed and plucked. Its aim is to detect chicken defects, along with other relevant features such as the chicken size or some parameters related to the chicken global shape. Hematoma, bums and blisters are examples of defects the IPS should detect; an example is presented in figure 1. Information collected by the IPS is used to address the further product processing.

The IPS overall architecture is reported in figure 2. Images are gathered directly on the production line by means of an RGB CCD camera, providing 760x562 red, green and blue images, with eight bits of intensity per image. The camera is equipped with an electronic shutter, so that images are frozen and blurring effects due to the motion of the conveyor belt (about 70 cm/s) are avoided. The Image Vision System (IVS) is devoted to image analysis; it extracts the chicken from the background, segments it into subparts, i.e. neck, legs, wings and breast, and recognises any existing defect. Besides, the IVS measures some general features of

---

[1] The system has been developed in connection with ALINSPEC: a project partially supported by EEC under contract number BRE2-C'F92-0132.

the sample product under inspection (e.g. the global colour of the chicken skin and the chicken size).

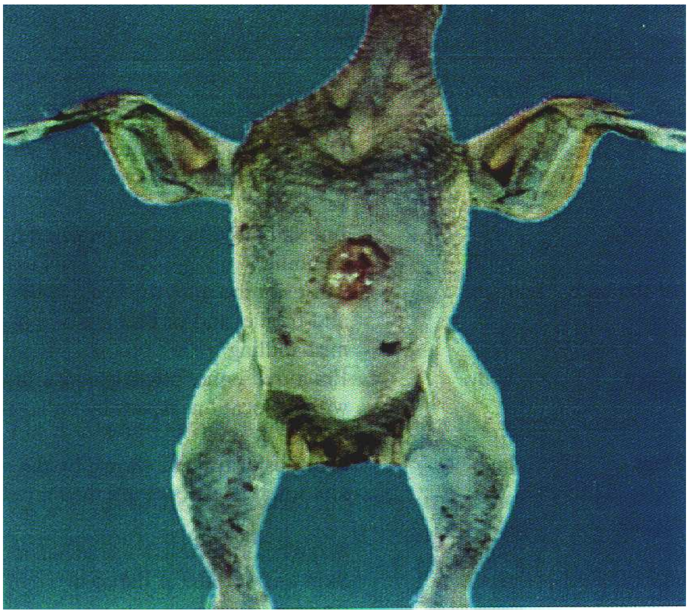


Fig.1 – Example of chicken image. The blue background is easily distinguishable from the chicken body. A blister is visible on the breast.

The information extracted by the IVS is fed to the Expert System (ES) whose aim is to decide the actions to be performed on the chicken. According to the defects revealed by the IVS, the ES can decide to reject the item, or to use it for a suitable application. The IVS and the ES are interfaced to the user via the Man Machine Interface (MMI). The ES controls the Manipulation Unit, which is responsible for physically performing the actions the ES decides to undertake.

2. IVS Architecture

The main tasks of the IVS are background removal, chicken segmentation and defect detection. Among them, defect detection is the most complex one, since it is affected by the great variety of defects to be revealed and by the lack of a suitable definition of them. Other requests which increase the IVS complexity are the real-time-functionality as well as the algorithm robustness. In addition to pure defect detection, the IVS also provides information for the global characterization of the chicken. These (e.g.: the mean skin colour) are used by the Expert System to perform a full quality monitoring of the production.
The IVS architecture is shown in figure 3. The first action to be performed is background removal. To make such a task easier, chickens are framed against a

blue rear panel which is clearly distinguishable from the chicken body. Then the chicken is segmented into its anatomic parts. On the segmented image a global analysis is performed, whose task consists of extracting some features characterizing the chicken in its entirety. These features are used by subsequent modules to adapt their behaviour to the sample currently being analysed. The global analysis gives useful results also for the tracking of the production quality. In many cases, in fact, global features can be regarded themselves as defects, for example, if a chicken is too little it can not be used for certain applications.

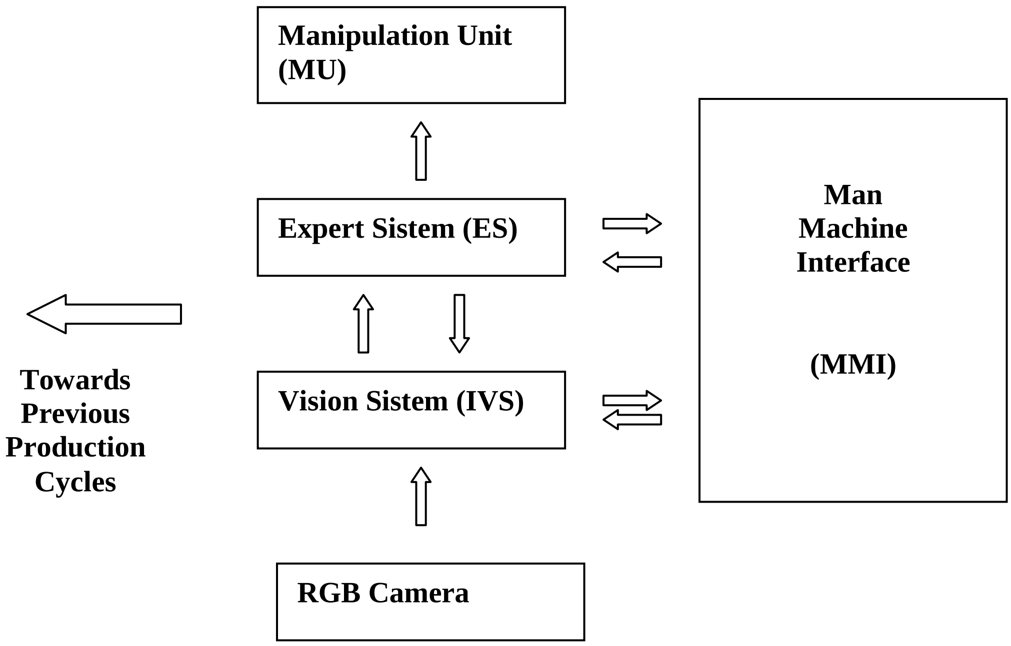


Fig. 2 – Overall IPS Architecture.

The detection of defects constitutes the core of the IVS. Its goal is to identify possibly detective areas and to associate them to one of the defects contained in a given reference list.

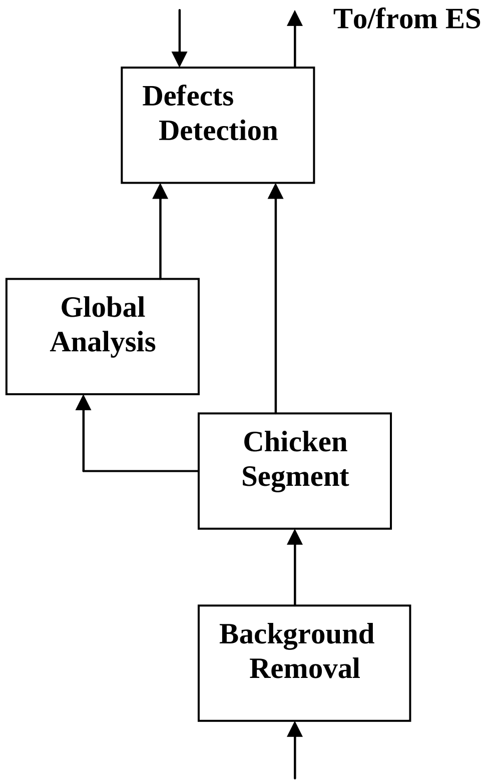


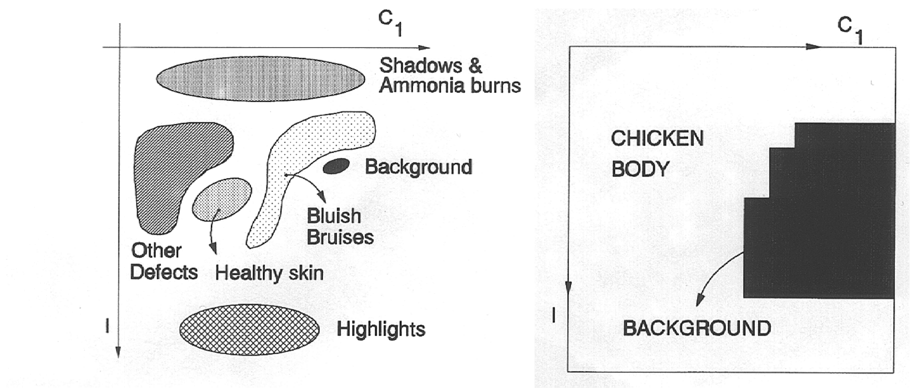
Fig. 3 – Image Vision System outline.

3. Background Removal

In order to distinguish the chicken body from the background, a coordinate transformation is first performed to pass from the RGB space to a perceptual representation of colours [1,2]. In fact, it has been demonstrated [2,3] that most of the information needed to extract the chicken from the background and to detect a large class of defects is carried out by the colour hue. More specifically, a coordinate system has been adopted which is obtained by considering the same intensity of the HIS system and by using a cartesian representation for the H and S coordinates which in the HIS space are expressed in polar form. The coordinate transformation from the RGB to the new system, is expressed by the following equations

$$I = \frac{r+g+b}{3} \qquad C_1 = \frac{b}{r+g+b} \qquad C_2 = \frac{2r+b}{2(r+g+b)}$$

By considering only the two chrominance features (C_1, C_2) and by plotting the scattergram of the chicken images, two well separated clusters appear: a yellowish cluster corresponding to the chicken body and a bluish cluster relative to the background. The area between the clusters is filled by pixels lying on the contour of the chicken. These pixels have intermediate colours between that of the background and those of the chicken skin. It is worthwhile noting that pixels belonging to bluish bruises and shadowy areas can belong to the sparse area between the clusters or even to the blue cluster, so they cannot be distinguished from the background on the basis of chrominance information only.



(a) (b)

Fig 4 – a) Rough position of the various classes of pixels in the C_1-I space; b) mask used to separate the background from the chicken body.

Upon inspection of the scattergrams it also appears that the C_1, feature is sufficient to discriminate between the two clusters. To account for bruise and shadowy pixels, intensity information must be taken into account. In particular, the following points must be considered: pixels relative to healthy skin always belong to the yellowish cluster; pixels relative to bluish bruises belong to the sparse area between the clusters or to the blue cluster, they can be distinguished from the background since they are darker; with regard to pixels belonging to other defects, three cases are possible: they belong to the yellow cluster, they are darker than the background, they are reddish (very small C_1 values); shadowy pixels are darker than the background; pixels belonging to highlights are brighter than the background. The position of the various classes of pixels on a bidimensional feature space, is summarized in figure 4a. To segment the images into chicken and background, the mask reported in figure 4b has been built which splits the features space into two parts: pixels whose features lie inside the white area are classified as chicken pixels, while the others are labelled as background pixels. Background

removal has been tested on more than 250 images, and in all the cases it succeeded in distinguishing the chicken from the background.

4. Chicken Segmentation and Global Analysis

Chicken segmentation is achieved by means of mathematical morphology [4]. In particular, an opening is performed with the structuring element chosen in such a way that wings, legs and neck are discarded and only the breast is left. In order to cut legs more sharply, a properly shaped kernel has been used instead of a classical circle. Besides, the kernel size is computed on the basis of the chicken area, thus making the system adaptive with respect to the chicken size.

With regard to global analysis the main task to be performed is the chicken classification according to skin colour. Two different kinds of chicken have been considered: white and yellow chickens. The importance of determining the colour of the chicken skin stems from the fact that skin colour affects the detection of colour-related defects, e.g. hematoma, bruises., livid areas, ammonia bums and so on. Along with white and yellow chickens a third class has been introduced to take into account abnormal skin colour. Defective chickens such as incompletely bled chickens belong to this class. Several approaches have been investigated to achieve a good classification. The best results have been obtained by means of a classical Bayesian classifier with an error probability of 5.3% which, compared to the error probability obtained by means of a manual classification (3.6%), witnesses the effectiveness of the adopted approach.

5. Detection of Defects

So far, the attention has been focused on the detection of colour-related defects, i.e, bruises, ammonia bums, blisters, livid areas and incomplete bleeding. In figure 5 the main steps involved in the defect detection process are summarized. First two sets of points are built: the former comprises pixels whose probability of belonging to defective areas is very high, whereas pixels belonging to the latter set, labelled as uncertain, are likely to be defective only to a lesser extent. Classification of defective and uncertain pixels is achieved by carrying out a statistical analysis on the chromatic features of healthy skin. By considering only pixels representing healthy skin, I, C_1, and C_2, can be assumed to be distributed according to a multivariate normal distribution whose parameters have been determined statistically. Then, for each pixel in the images, the Mahalanobis distance from the healthy skin cluster is computed. According to such a distance, pixels are classified as defective, uncertain or healthy.

At this point morphological image reconstruction [5] is applied to build possibly defective regions. Let I and J be two binary images, and suppose that $J \subseteq I$, i.e. $J(p) = 1 \Rightarrow I(p) = 1 \ \forall p$. J is called the marker image, whereas I is referred to as the mask image.

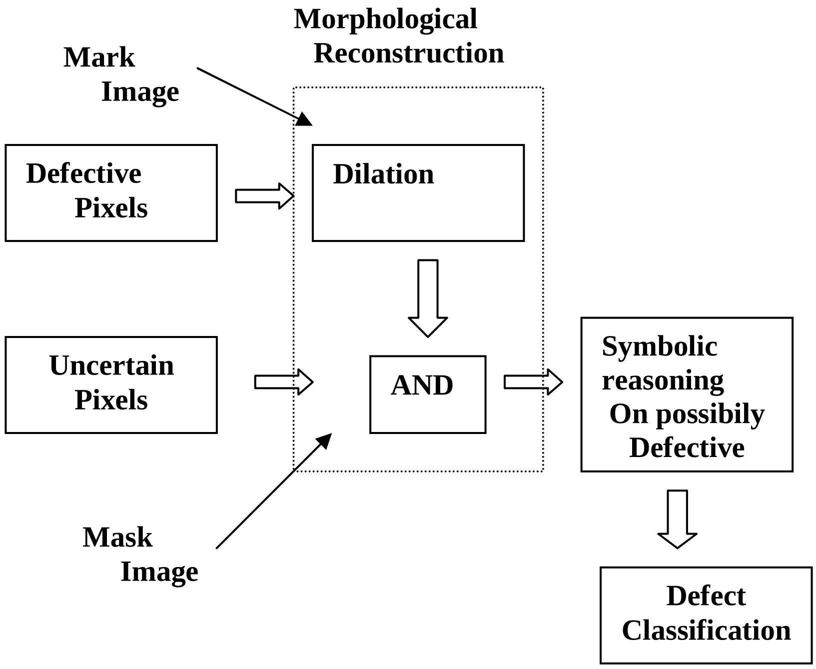


Fig. 5 – Processing chain for the detection of defects.

The morphological reconstruction $R_J(I)$ of mask I from marker J is defined as the union of the connected components of I which contain at least one pixel of J

$$R_j(I) = \bigcup_{J \cap I_k \neq 0} I_k$$

where I_1, $I_{2............}$ I_n are the connected components of I. In our case, the marker image contains only defective pixels, while the mask image is composed by defective and uncertain pixels. The next task to be performed is symbolic reasoning on the regions extracted so far. Symbolic reasoning is necessary to minimise the number of false alarms, since morphological reconstruction fails to extract only really defective areas. Thus, regions on chicken borders are discarded as well as regions containing too many highlight pixels or very small regions. Finally, a Bayesian classifier associates each region to a particular defect.

6. Experimental Results and Future Works

Experimental results show the effectiveness of the proposed approach. The IVS has been tested on 150 images; for each of them the background has been removed and

the chicken subparts successfully extracted. Classification results are summarized in Table 1. For sake of simplicity the table considers only two classes: healthy and defective chickens. In the table the confusion matrix is reported together with the average error probability and the two probabilities of either missing a defect or rising a false alarm. The values along the diagonal represent the percentage of correctly classified images for each class; values along a given row indicate how misclassified chickens are distributed among the classes. The average error probability is 10.68%, with a false alarm rate of 10%. The probability of missing a defect, i.e. to classify as healthy a defective chicken, is 11.7%. Future work includes the analysis of other classes of defects such as shape and texture-related defects. Besides, we will try to increase algorithm robustness: different approaches will be investigated, among them fuzzy techniques are likely to provide good results.

Tab. 1 – Confusion Matrix

	Mapped Class		
True Class	*Healthy*	*Defective*	*Number of test images*
Healthy	90%	10%	90
Defective	11,7%	88,3%	60

P_e = 10.68%
P(false alarm) = 10%
P(missing a defect) = 11.7%

References

1. D.F. Rogers, Procedural Elements for Computer Graphics, McGraw-Hill, 1985.
2. A.Angotti, A.Barducci, M.Barni and A.Mecocci: "Analysis of Signals Retrievable from Standard RGB Tristimulus for Proper Meat Characterization and Classification"; Internal Report No. 940102, Dipartimento di Ingegneria Elettronica, University of Firenze, Jan. 1994.
3. A.Barducci, M.Barni, V.Cappellini, S.Livi and A.Mecocci, ALINSPEC Project: an Intelligent Vision System for Automatic Inspection of Alimentary Products, in "Intelligent Systems", E. A.Yfantis (ed), Kluwer, 1995.
4. P.Maragos and R.W.Schafer, "Morphological systems for multidimensional signal processing", Proceedings of the IEEE, pp. 690-710, Apr. 1990.
5. L.Vincent, Morphological Grayscale Reconstruction in Image Analysis: Applications and Effícient Algorithms, IEEE Trans. Image Processing, Vol.2, No.2, April 1993.

6. M. Barni, V. Cappellini, A. Mecocci “Colour-based detection of defects on chicken meat” Image and Vision Computing, vol.15, pp. 549-556, 1997.

Attività della commissione colorimetria dell'UNI

EUGENIO GREMMO
Clariant S.p.A. - Pogliano Milanese
eugenio.gremmo@clariant.com

Premessa

Questa "chiacchierata" vuole informare sull'attività svolta e sugli ultimi lavori in corso da parte della Commissione Tecnica "Colorimetria" dell'UNI – Ente Nazionale di Unificazione.
Ho voluto anche dare alcune precisazioni sul campo di attività della Commissione stessa e su cosa sia una "Norma Tecnica".
Mi sono poi "focalizzato" sul lavoro attualmente in corso, concernente la misura/valutazione del colore, in rapporto alla certificabilità dei dati misurati.
Su questo argomento gli oratori che mi seguiranno, molti dei quali attivamente lavorano in Commissione, Vi daranno maggiori dettagli.

La Commissione Colorimetria nasce come Gruppo di lavoro della Commisione Grafica negli anni 70, presieduta per circa trenta anni dal Dr. Colli, noto fisico esperto di problemi di colore e colorazione nei più svariati campi applicativi (tessile, vernici, inchiostri, ..). Il campo di attività della Commissione, ora da me presieduta, spazia sui seguenti argomenti : *Terminologia* - *Calcolo di differenze di colore* - *Denominazione dei colori* - *Indici di metamerismo cromatico* - *Spazio di colore (LABmg) lineare alle tolleranze CMC.*

Il concetto di "norma tecnica"

Le norme tecniche non sono leggi, ma documenti che definiscono le caratteristiche (ad esempio, dimensioni, aspetti di sicurezza, requisiti prestazionali) di un prodotto, processo o servizio secondo quello che è lo stato dell'arte tecnico/tecnologico.
Le norme tecniche vengono elaborate dagli esperti che rappresentano le parti economiche e sociali interessate (produttori, utilizzatori, commercianti, centri di ricerca, consumatori, pubblica amministrazione…) organizzati in gruppi di lavoro, sottocommissioni e commissioni, secondo le procedure dell'ente di normazione nazionale.
Una norma tecnica è caratterizzata dai seguenti aspetti:

- consensualità (deve essere approvata con il consenso di tutti coloro che hanno partecipato ai lavori)
- democraticità (tutte le parti economico/sociali interessate possono partecipare ai lavori e soprattutto chiunque è messo in grado di formulare osservazioni nell'iter che precede l'approvazione finale)

- *trasparenza* (l'ente di normazione segnala le tappe fondamentali dell'iter di approvazione di un progetto di norma, tenendo il progetto stesso a disposizione degli interessati)
- *volontarietà* (le norme sono un puro riferimento, nessuno è obbligato a seguirle, tranne in pochissimi casi legati prevalentemente a questioni di sicurezza delle persone).

Quest'ultimo aspetto (la volontarietà) ci permette di distinguere le norme tecniche dalle "regole tecniche". Queste ultime, al pari delle norme tecniche, sono specifiche che definiscono le caratteristiche e/o i requisiti prestazionali di prodotti, servizi, etc ma hanno natura obbligatoria, essendo contenute (o citate come obbligo) in atti emanati dall'autorità Pubblica (leggi, decreti, etc…).

Come nasce una norma tecnica

Semplificando numerosi passaggi, l'iter che porta alla nascita di una norma si articola in diverse fasi: la messa allo studio, la stesura del documento, l'inchiesta pubblica, l'approvazione da parte della CCT e la pubblicazione. Le parti economico/sociali interessate possono prendere parte all'iter di elaborazione di una norma, partecipando ai lavori di Commissione o inviando all'ente di normazione i propri commenti.

La messa allo studio

Nell'iter che porta alla nascita di una norma, la "scintilla" parte dalla collettività, dal mercato: chiunque - avvertendo l'esigenza di una norma che regolamenti un certo aspetto - può rivolgersi all'UNI chiedendo la messa allo studio di un progetto di norma.
La Direzione Tecnica esamina i contenuti della segnalazione ricevuta e assegna il compito della valutazione dell'opportunità dello studio normativo al Segretario Tecnico che coordina i lavori in quello specifico ambito.
La definizione del progetto di studio normativo ha l'obiettivo di valutare il reale interesse del mercato e di identificare, in caso affermativo, obiettivi, scopo, campo di applicazione e conseguente titolo del progetto da mettere allo studio. Al termine della valutazione la Commissione Centrale Tecnica esprime il proprio giudizio sulla opportunità di "mettere allo studio" il progetto di norma.

La stesura del documento

La stesura del documento avviene all'interno della Commissione Tecnica individuata come competente sull'argomento o all'interno di un gruppo di lavoro costituito in seno alla Commissione stessa. Anche in questo caso, così come per la decisione sulla messa allo studio, essere rappresentati all'interno della

Commissione significa poter discutere i contenuti di una norma e deciderne la sorte.
Una volta approvato il progetto di norma, ha avvio la fase della cosiddetta inchiesta pubblica.

L'inchiesta pubblica

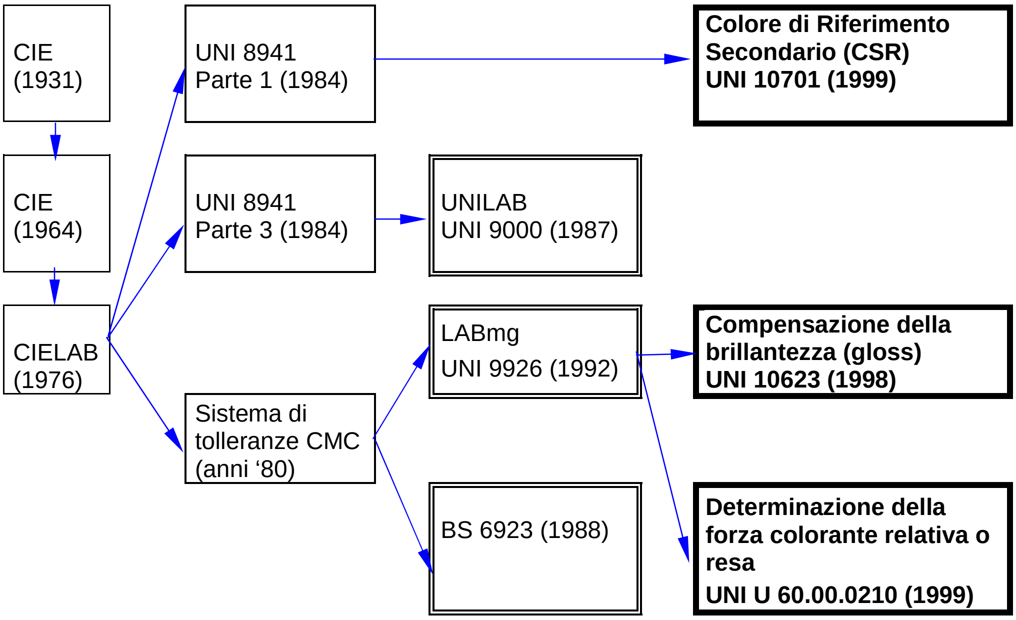
L'inchiesta pubblica garantisce la democraticità dell'intero processo normativo, dal momento che viene offerta a tutti i potenziali interessati la possibilità di esprimere i propri commenti sui contenuti del progetto, prima che questo diventi una norma.
Per la precisione, con la "inchiesta pubblica", il progetto elaborato dall'organo tecnico competente, revisionato nei suoi aspetti qualitativi, formali e lessicali, viene messo a disposizione del mercato al fine di raccogliere i commenti e ottenere un consenso il più allargato possibile, prima dell'avvio del processo di pubblicazione.
L'elenco dei progetti da inviare in inchiesta pubblica viene pubblicato sui mezzi di informazione dell'ente di normazione e all'Ufficio Procedura di Informazione. Quest'ultimo ufficio è tenuto a darne comunicazione al Comitato Europeo di Normazione - CEN a tutti gli enti di normazione che ne fanno parte, in virtù della direttiva europea 83/189, che prevede una procedura concordata di informazione a livello europeo tra enti di normazione per le norme tecniche, e Governi le regole tecniche.
I commenti pervenuti durante il periodo di inchiesta (2 mesi) vengono esaminati dai Segretari tecnici delle Commissioni Tecniche, questi possono confrontarsi con l'autore stesso del commento e con il relatore del progetto di norma per fornire i necessari chiarimenti ai Gruppi Settoriali competenti.

La pubblicazione

Spetta alla Commissione Centrale Tecnica - CCT approvare formalmente i progetti di norma, prima della loro pubblicazione come norme UNI.
Nello svolgimento di questa sua funzione, la CCT si avvale dei Gruppi Settoriali, che hanno il compito di esaminare i progetti di norma proposti per la pubblicazione, controllare se sono conformi alle direttive di carattere generale stabilite dalla CCT stessa e prendere in esame le osservazioni pervenute nel corso inchiesta pubblica.
Sulla base di queste analisi il progetto può essere rinviato alla commissione tecniche che l'ha elaborato affinché lo modifichi oppure essere approvato. In quest'ultimo caso, esso verrà ratificato dal Presidente dell'UNI per essere pubblicato come norma UNI.

Attività recente della Commissione Colorimetria

Qui di seguito viene proposto un quadro riassuntivo (in particolare riferito all'evoluzione delle formule per il calcolo delle differenze di colore) che presenta le più recenti Norme/Progetti di Norma già elaborate dalla Commissione Colorimetria dell'UNI.



La Commissione Colorimetria, oltre alla citata produzione di norme UNI, ha sviluppato la propria attività anche nell'esame di norme di argomento colorimetrico elaborate da altri organismi. In collaborazione con la Commissione Sicurezza dell'UNI è stata in particolare curata (1998) la revisione della Norma UNI 5634 : "Sistemi di identificazione delle tubazioni e canalizzazioni convoglianti fluidi".
La Commissione Colorimetria è stata inoltre un luogo di intenso scambio di informazioni tecniche e scientifiche. In particolare sono stati presentati e discussi i principali lavori sul colore prodotti dal prof. Oleari.

Progetto di norma attualmente in studio

Con l'avvento e la diffusione delle tecniche analitiche strumentali si è andata affermando l'esigenza di valutare l'idoneità di un prodotto in termini oggettivi, espressi cioè da numeri misurati con mezzi fisici. Passando dalla valutazione soggettiva a quella oggettiva, con metodi e limiti di tolleranza concordati tra fornitore e cliente, è stato possibile ridurre notevolmente il contenzioso.

All'attenzione della Commissione Colorimetria è stato portato il fatto che la Certificazione dei Sistemi Qualità, ad ulteriore garanzia del cliente, ha messo in risalto alcune problematiche connesse alla misura/valutazione del colore, in rapporto alla certificabilità dei dati misurati.

Questo in stretta correlazione con la normale prassi di valutazione dell'incertezza della misura, generalmente richiesta dai vari Istituti di Certificazione per le principali tecniche strumentali.

La Commissione ha esplorato questa tematica, cercandone una soluzione "pratica, ma rigorosa" per proporla all'attenzione degli Esperti sia del Colore che dei Sistemi Qualità Certificati, nel tentativo di raccogliere osservazioni che possano portare alla definizione di un metodo per la determinazione dell'incertezza più rispondente all'effettiva esigenza industriale.

Ci si è proposti di analizzare il complesso di procedure che devono consentire di certificare l'idoneità di uno strumento per la misura del colore a documentare la rispondenza di un prodotto ad un capitolato.

Inizialmente si sono analizzate le procedure di controllo della ripetibilità interstrumentale , come generalmente adottate dai produttori degli strumenti di misura. E' stata esaminata sia l'idoneità del set di piastrelle BCRA, che i metodi di taratura software basati sul calcolo di parametri di correzione (vedi norma ISO/TC 130 DIS 13655).

Sul primo argomento si è osservata una generale inadeguatezza delle piastrelle BCRA ai fini della correzione interstrumentale.

In effetti un insieme di colori di riferimento è da ritenersi idoneo per valutare l'accordo interstrumentale (e la relativa correzione) quando gli spettri dei colori dell'insieme presentano valori significativi per le derivate prima e seconda in tutto l'intervallo del visibile. Sono infatti tali derivate che consentono di valutare gli errori di scala delle lunghezze d'onda e di larghezza di banda. Per le piastrelle BCRA questi valori non coprono significativamente tutto l'intervallo.

Sul secondo argomento si è convenuto sulla necessità, ribadita anche nella citata norma, di evitare un eccesso di confidenza nel calcolare una correzione con un numero di parametri troppo grande, con il risultato di correggere perfettamente i colori BCRA, ma di generare anomalie spettrali fisicamente assurde nel misurare altri colori.

Quindi la Commissione ha proceduto all'esame dell'incertezza delle misure colorimetriche.

Come meglio esporranno gli oratori che mi seguiranno, si deve tenere conto che, nei capitolati di fornitura, le tolleranze ammesse nelle differenze di colore sono usualmente riferite alle coordinate colorimetriche CIELAB.

L'incertezza delle misure colorimetriche dovrebbe quindi essere riferita alle stesse unità, ma questo non si verifica, dato che, almeno in Italia, l'incertezza viene ufficialmente dichiarata solo in termini di riflettanza (fattore di riflessione) spettrale.

Perciò nella valutazione colorimetrica del colore, l'attuale determinazione dell'incertezza strumentale, riferita ai fattori di riflessione (riflettanze) spettrali misurati da uno spettrofotometro, non è di facile applicazione pratica, non trovando corrispondenza nella prassi industriale, che fa riferimento a tolleranze di colore normalmente misurate in termini di coordinate CIELAB (è attualmente lo spazio di colore più diffuso).
Inoltre, come verrà praticamente dimostrato nella esposizione successiva, quanto attribuito ad un centro SIT (incertezza del 2.5 % sulle riflettanze spettrali misurate con componente speculare inclusa) porta, "tradotto" in differenze di colore DE CIELAB, a poter dare una garanzia, con un livello di fiducia pari al 95%, che meno del 50% delle misure effettuate presenta differenze DE inferiori all'unità, e che addirittura un 5% dei casi può superare le 3.5 unità.
Chiunque si occupi di valutazioni colorimetriche può immediatamente capire che questa garanzia è ampiamente inferiore al valore delle tolleranze abitualmente ammesse nei capitolati di fornitura (normalmente vengono fissati valori nell'intorno di una unità CIELAB).

La sperimentazione pratica, con prove interlaboratorio, effettuando misurazioni di 12 coppie di colori su ben 16 strumenti diversi, ci conforta nel definire che l'incertezza di misura delle differenze di colore (dato che è generalmente richiesto nella pratica industriale) è notevolmente inferiore a quella attribuibile alle misure assolute : per gli strumenti migliori è attorno ad 1/5 .
Risulta quindi chiaro che ai fini della Certificazione della Qualità è indispensabile definire l'incertezza di uno strumento colorimetrico, riferita alla misura di piccole differenze di colore, mediante la misurazione di idonee coppie di colori.
Un numero di coppie compreso tra 10 e 20 sembra idoneo per una buona stima dell'incertezza della misura di differenze di colore.
Circa la modalità di esecuzione delle prove sembra preferibile il ricorso a campioni multipli, anziché a campioni singoli da far circolare presso i vari laboratori.
La disponibilità di campioni multipli consente infatti al singolo laboratorio di effettuare parecchie misurazioni, anche a distanza di settimane, consentendo una separazione dell'incertezza di misura in una componente sistematica ed una casuale.

Attualmente la Commissione ha già esaminato diverse tipologie di campioni (filtri interferenziali, tessere "musive" in vetro, placchette stampate in vari materiali plastici, piastrelle ceramiche) effettuando misurazioni spettrofotometriche atte a valutarne la foto e/o termocromaticità, che deve essere molto scarsa.
Inoltre si è data particolare importanza al mantenimento nel tempo (su periodi lunghi, di alcuni anni) delle caratteristiche colorimetriche dei campioni.
Dalle misurazioni effettuate il miglior supporto è risultato essere la piastrella ceramica, seppure con qualche limitazione nella possibilità di ottenere un ampio numero di colori saturi.
Attualmente la Commissione è in contatto con alcune industrie del settore ceramico per la realizzazione pratica della "serie" di coppie di campioni, serie che dovrà poi

essere validata con prove interlaboratorio, che sono previste sia presso i laboratori die membri della commissione stessa, che con un “circuito interlaboratorio” di UNICHIM, già utilizzato per la validazione di altre metodologie analitiche strumentali.

ISO 9000 e misura del colore

PIETRO MONIGA e GIANFRANCO CERRUTI
Moniga & Gremmo s.r.l. – Milano
moniga_gremmo@iol.it

Nei capitolati di fornitura le tolleranze ammesse per le caratteristiche del colore sono generalmente riferite alle tre Coordinate CIELAB (L^*, a^*, b^*). Queste coordinate, contrariamente a quanto generalmente praticato nella metrologia, sono utilizzate solo per la misura delle tolleranze in quanto sono, indipendentemente dalla loro precisione, insufficienti per una definizione oggettiva del colore richiesto.

Un colore definito solo mediante (L^*, a^*, b^*) può essere realizzato in infinite varianti metameriche, che risultano equivalenti solo per l'Osservatore Standard e per l'illuminante col quale sono state calcolate.

Per definire oggettivamente il colore di un prodotto è necessario precisare il fattore di riflessione spettrale $R(\lambda)$ da 400 a 700nm, ad intervalli non superiori a 20nm.

La definizione di tolleranze sulle (L^*, a^*, b^*) sottintende che l'imitazione del colore deve essere poco metamerica, cioè presentare $R(\lambda)$ simili. In alcuni casi si formalizza questo fatto indicando le tolleranze con riferimento a due o più illuminanti

Dato che le tolleranze ammesse per (L^*, a^*, b^*) sono spesso inferiori all'incertezza della misura strumentale, l'applicazione delle norme ISO 9000 presenta qualche problema. Per certificare una grandezza, si richiede che l'incertezza del metodo di misura sia solo una frazione delle tolleranze ammesse per la grandezza considerata, ma nella misura assoluta, gli strumenti attualmente disponibili non rispondono a questo requisito.

Incertezza della misura del colore

Allo spettrofotometro di un Centro SIT viene attribuita, nella misura dei fattori di riflessione spettrale $R(\lambda)$, un'incertezza[1] del 2.5%. La conversione in unità (L^*, a^*, b^*) non è immediata e dipende sia dal colore considerato che dalla correlazione degli errori alle varie lunghezze d'onda. Ragionevoli ipotesi, illustrate nell'Appendice A, portano a stimare attorno alle 3 unità la corrispondente incertezza espressa in unità (L^*, a^*, b^*).

A fronte di questa "incertezza ufficiale" di uno spettrofotometro si pongono prove interlaboratorio organizzate dalla Commissione Colorimetria dell'UNI misurando 12 colori con 15 strumenti di diverse marche ed età. Queste prove

[1] Incertezza riferita a misure del fattore di riflessione spettrale con componente speculare inclusa e con fattore di copertura del 95%

attribuiscono ai singoli strumenti un'incertezza[2] compresa tra 0.54 e 5.04 unità (*L**, *a**, *b**), con una mediana di 1.36, e portano a giudicare eccessiva l'incertezza attribuita ad un Centro SIT.

Allineati all'incertezza minima rilevata dalle prove interlaboratorio si pongono anche i valori riportati dai "data sheet" degli strumenti, che pongono l'incertezza della misura[3] attorno alla mezza[4] unità (*L**, *a**, *b**).

Anche nelle ipotesi più favorevoli, l'incertezza della misura risulta prossima alle tolleranze ammesse in un capitolato di fornitura e determina quindi l'impossibilità di definire correttamente un colore fornendo solo i valori di $R(\lambda)$.

Si impone quindi la necessità di definire un colore mediante un campione fisico. Questo può anche essere uno standard secondario di cui siano dichiarate, come prevede la norma UNI 10701, le differenze rispetto allo standard primario.

Esempio di standard secondari sono i colori RAL della serie più pregiata (841-GL). Data la pratica impossibilità di riprodurli senza variazioni, per ogni campione distribuito vengono indicate le differenze di (*L**, *a**, *b**) rispetto a quelle dello standard primario.

Ovviamente anche la correzione messa in atto dal fornitore per compensare le differenze dello standard secondario, misurate e dichiarate dal committente, è influenzata dall'incertezza strumentale, ma nella misura delle differenze l'incertezza risulta molto minore[5].

Incertezza della misura delle differenze di colore

La regola che vuole l'incertezza di una differenza pari a quella della singola misura per $2^{1/2}$ vale solo nel caso di errori casuali uguali e non correlati.

Nel caso delle misure di differenze di colore, l'incertezza risulta molto minore in quanto la parte prevalente dell'errore delle misure assolute è di carattere sistematico e quasi completamente compensato quando, con lo stesso strumento si misurano, anche in tempi diversi, i due colori da confrontare.

Le simulazioni illustrate nell'Appendice B mostrano che nella misura di differenze di colore gli errori dovuti a cause sistematiche[6] risultano quasi totalmente compensati e che l'errore residuo, proporzionale alla differenza dei due

---

[2] Valutata sulle differenze tra le singole misure e quella media dei 9 strumenti che mostrano maggiore accordo dei dati

[3] Generalmente riferita solo alla misura di un bianco, o comunque di colori poco saturi. Risultano quindi sottovalutate le cause principali degli errori di misura, cioè gli errori di taratura delle lunghezze d'onda che si traducono in differenze di tinta proporzionali alla saturazione del colore.

[4] I valori riportati dai data sheet sono più bassi, ma riferiti allo scarto tipo. Vanno raddoppiati per portarli al fattore di copertura del 95%

[5] Occorre che le differenze da compensare non si allontanino dalle tolleranze richieste.

[6] taratura delle lunghezze d'onda, larghezza di banda delle misure e scala fotometrica

campioni è inferiore al 5% dell'incertezza della misura assoluta per ogni unità (L^*, a^*, b^*) di differenza di colore.

Uno strumento non idoneo a certificare la misura assoluta del colore, può risultare quindi perfettamente idoneo a certificare delle differenze. Occorre quindi definire una modalità idonea ad attestare l'idoneità dello strumento.

La modalità attuale, limitata alla tracciabilità delle $R(\lambda)$ della piastrella bianca usata per la periodica calibrazione, risulta del tutto inadeguata e rappresenta in pratica un puro adempimento formale. La simulazione dell'errore di questi valori mostra la modestissima influenza nel calcolo delle differenze di colore: un errore del 10% delle $R(\lambda)$ della piastrella (errore enorme) provoca solo un errore del 3.2% nel calcolo della differenza di colore: errore di 0.056 su ΔE_{ab} di 1.732 (vedi all. B tab.1).

Per attestare l'idoneità di uno strumento alla certificazione delle differenze di colore, occorre definire una modalità di valutazione della sua incertezza atta ad evidenziare la causa principale degli errori, cioè la taratura delle lunghezze d'onda (vedi Appendice C)

Questo risultato si può ottenere misurando alcune coppie di colori opportunamente scelti.

I criteri di scelta dovrebbero essere:

1) esclusione di colori acromatici e buona distribuzione delle derivate
2) differenza di colore abbastanza grande rispetto all'errore casuale dello strumento
3) differenza di colore abbastanza piccola da essere scalabile linearmente verso il basso
4) differenze in tinta e/o saturazione
5) basso metamerismo delle coppie (vedi "ragionevoli differenze")

I punti 2) e 3) dovrebbero essere soddisfatti con differenze attorno alle due unità (L^*, a^*, b^*). Le simulazioni illustrate nell'Appendice B, ripetute con ΔE^*_{ab} dimezzato, mostrano la perfetta scalabilità lineare (verso il basso) dei risultati ottenuti con le varianti originali (ΔE^*_{ab} di 1.73)

Dovendo soddisfare il punto 5), le coppie di colori saranno realizzate con modeste variazioni degli stessi componenti. Questo fatto agevolerà molto sia la preparazione che l'uso dei campioni: non sarà necessario usare componenti esenti da termocromaticità[7], o termostatare i campioni, perché le variazioni saranno simili e le differenze praticamente costanti.

[7] La stabilità termica è fondamentale quando si vogliono preparare degli Standard Assoluti come le note piastrelle BCRA. Queste piastrelle presentano però colori poco saturi e derivate ($dR(\lambda)/d\lambda$ e $d^2R(\lambda)/d\lambda^2$) molto basse, poco idonee ad evidenziare errori di taratura delle lunghezze d'onda e della larghezza di banda. Attorno ai 450nm, la zona più critica, le derivate sono praticamente nulle.

Tenuto conto che sia le tolleranze ammesse che gli errori strumentali sono correlati con le tolleranze CMC, è opportuno che anche l'incertezza della misura delle differenze di colore sia riferita alle stesse unità.

Appendice A: Incertezza delle Coordinate CIELAB in funzione dell'incertezza delle $R(\lambda)$

Data l'incertezza delle $R(\lambda)$ misurate, la stima della incertezza delle coordinate (L^*, a^*, b^*) richiede la formulazione di alcune ipotesi sulla distribuzione degli errori delle $R(\lambda)$.

La più semplice delle ipotesi, quella degli errori indipendenti e quindi di correlazione nulla, va sicuramente scartata in quanto la correlazione degli errori appare evidente dal confronto delle $R(\lambda)$ ottenute con strumenti diversi. È facile constatare che i due spettri si incrociano un numero di volte molto inferiore a quello prevedibile in caso di distribuzione casuale degli errori, cioè la metà del numero di lunghezze d'onda considerate.

Data la difficoltà di definire la correlazione degli errori delle $R(\lambda)$, si è adottato un metodo indiretto basato sul confronto tra le differenze di $R(\lambda)$ e di (L^*, a^*, b^*) di coppie di colori che presentano differenze di colore nell'ordine di grandezza dell'incertezza delle misure.

Per effettuare questo confronto si è preso un significativo campione, formato dall'insieme dei colori delle raccolte RAL, Munsell e Pantone C, con la sola esclusione di quelli fluorescenti, per un totale di 2468 colori.

Per ciascuno di questi colori sono state generate delle "ragionevoli" varianti, con prestabilite piccole differenze delle coordinate (L^*, a^*, b^*), per ciascuno dei colori del campione.

Generazione di Ragionevoli Varianti

Dato un colore, definito dalle $R(\lambda)$, è possibile generare delle varianti con differenza di colore ΔE_{ab} prestabilita.

La generazione di queste varianti offre vari gradi di libertà.

Già a livello di coordinate CIELAB, stabilito ΔE^*_{ab} si hanno due gradi di libertà nella distribuzione delle differenze nelle tre coordinate. Questo problema è stato risolto generando colori in cui le varianti presentano sempre differenze unitarie nelle singole coordinate (L^*, a^*, b^*). Per tutte le varianti si ha un ΔE^*_{ab} di $3^{1/2}$, cioè 1.732, valore che già supera le tolleranze normalmente ammesse, ma sufficientemente piccolo per poter scalare linearmente i risultati ottenuti.

Per ciascuno dei colori di riferimento considerati, sono state generate le otto varianti corrispondenti alle possibili combinazioni di variazioni positive e negative delle differenze.

Il primo passo per la generazione delle varianti consiste nel risalire dalle variazioni di (L^*, a^*, b^*) a quelle dei valori tristimolo (X, Y, Z).

Quando poi si deve risalire dalle variazioni tristimolo a quelle spettrali, i gradi di libertà sono teoricamente infiniti e praticamente limitati solo dal numero di $R(\lambda)$ considerate nel definire lo spettro.

Il metodo più semplice è quello di modificare le $R(\lambda)$ solo per tre lunghezze d'onda.

Varianti generate con questo metodo presentano differenze spettrali concentrate su poche λ e non rappresentano una ragionevole simulazione delle differenze che si osservano tra le $R(\lambda)$ che si ottengono misurando lo stesso colore con due diversi strumenti.

In alternativa a questo metodo di generazione delle varianti con modifiche concentrate, se ne può adottare uno che distribuisce le differenze in modo da limitare sia le variazioni delle $R(\lambda)$ che quelle delle relative derivate

Anche in questo caso si possono adottare vari criteri e quello utilizzato è uno dei più semplici.

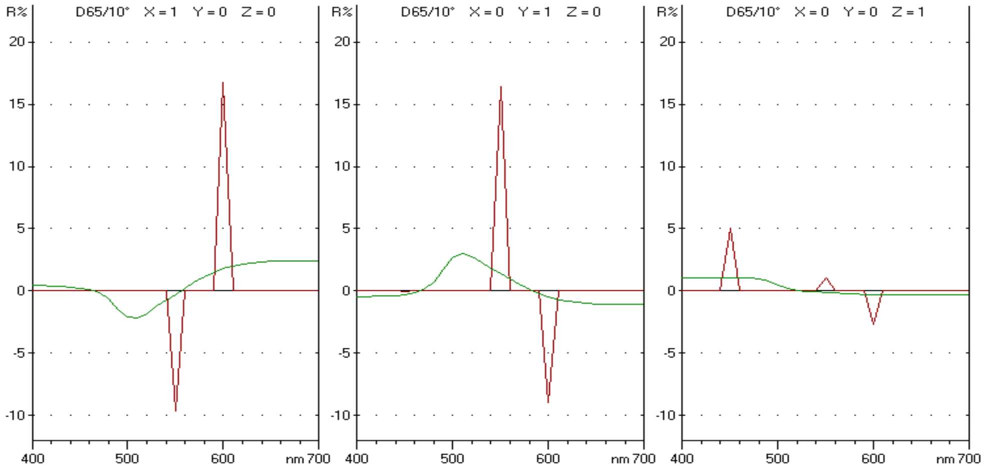


Fig. 1 - Funzioni $DR(\lambda)$: Correzioni da applicare alle $R(\lambda)$ per una variazione unitaria di una delle coordinate X, Y, Z: curva continua per l'alternativa distribuita, curva spezzata per quella concentrata

Sono stati definiti tre spettri di variazioni delle $R(\lambda)$, cioè $DRx(\lambda)$, $DRy(\lambda)$ e $DRz(\lambda)$, tali da apportare una variazione unitaria ad una sola delle coordinate (X, Y, Z) di un colore. Questi spettri, illustrati dalla figura 1, sono stati ottenuti come combinazione lineare delle tre funzioni definite come segue:

$$FX_\lambda = x_\lambda / (x_\lambda + y_\lambda + z_\lambda)$$
$$FY_\lambda = y_\lambda / (x_\lambda + y_\lambda + z_\lambda)$$
$$FZ_\lambda = z_\lambda / (x_\lambda + y_\lambda + z_\lambda)$$

dove x_λ, y_λ e z_λ sono le funzioni tristimolo[8] (D65/10°)

Queste tre funzioni rappresentano spettri con diversi rapporti tra le corrispondenti coordinate (X, Y, Z). Invertendo la matrice costituita da queste coordinate, si ottengono i pesi (uno positivo e due negativi) da applicare ad FX_λ, FY_λ ed FZ_λ per ottenere la versione distribuita delle $DR(\lambda)$ illustrate nella figura.

Incertezza delle Coordinate CIELAB

Il rapporto tra l'incertezza di (L^*, a^*, b^*) e quella delle $R(\lambda)$ è stata stimata a ritroso partendo dalle differenze di $R(\lambda)$ tra i 2468 colori considerati e le loro varianti.

Lo scarto tipo varia da un minimo del 1.29 % (λ = 550nm) ad un massimo del 1.61% (λ = 690) con una media di 1.44 per una differenza di colore di 1.73.

Partendo da un'incertezza delle $R(\lambda)$ del 2.5 % si può stimare in

$$\Delta E^*_{ab} \times 2.5 / \Delta R(\lambda) = 1.732 \times 2.5 / 1.44 = 3.00$$

la corrispondente incertezza espressa in unità CIELAB.

Appendice B: Simulazione degli errori strumentali

Per valutare l'incertezza di uno spettrofotometro nella misura delle differenze di colore sono stati simulati vari tipi di errore.

Definito un tipo di errore, è stata simulata la misura dei 2648 colori del campione citato nell'Appendice A.

Per ciascun colore sono state calcolate le coordinate CIELAB in presenza ed in assenza dell'errore di misura, ottenendo per differenza la differenza di colore ΔE^*_{ab}

Il valore assoluto di queste ΔE^*_{ab} non ha un preciso significato, in quanto l'entità dei vari errori simulati è arbitraria.

Ciò che assume rilievo è il rapporto tra queste differenze, che possiamo definire "errori assoluti" e gli "errori relativi" che si determinano nel calcolo di ΔE^*_{ab} quando sia i colori di riferimento che le relative varianti sono misurati simulando lo stesso tipo di errore.

I risultati delle varie simulazioni sono raccolti in tabelle che riportano i valori medi delle differenze, il loro scarto tipo ed il valore massimo rilevato.

Gli errori relativi sono calcolati come differenza tra le differenze calcolate in assenza ed in presenza dell'errore simulato.

Le differenze in assenza di errore sono sempre unitarie per le coordinate (L^*, a^*, b^*) e pari a 1.732 per ΔE^*_{ab} (vedi Appendice A)

La Tab. 1, 2 e 3 mostrano l'influenza di vari errori relativi alla scala fotometrica. In particolare la Tab.1 illustra l'influenza di un Bianco di calibrazione molto

[8] Color matching functions

sporco. Le tabelle riportano, oltre al valore medio degli errori, lo scarto tipo e l'errore massimo (in valore assoluto)

Tab.1 Errore simulato: $RS(\lambda) = 1.1 \cdot R(\lambda)$

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
ΔL^*	2.430	0.574	3.567	0.000	0.032	-0.032
Δa^*	0.125	0.681	2.159	0.000	0.032	-0.033
Δb^*	0.274	0.777	3.122	0.000	0.032	-0.032
ΔE^*_{ab}	2.643	0.639	4.570	0.056	0.000	0.056

Tab.2 Errore simulato: $RS(\lambda) = -.01 + R(\lambda)^{1.111}$

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
ΔL^*	-4.370	1.749	-9.298	-0.000	0.105	-0.346
Δa^*	0.419	1.959	-6.045	-0.000	0.107	-0.536
Δb^*	1.186	2.525	10.298	0.003	0.135	0.706
ΔE^*_{ab}	5.537	1.814	10.631	0.172	0.068	0.640

Tab.3 Errore simulato: $RS(\lambda) = +.01 + R(\lambda)^{.9}$

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	Max	media	s.t.	max
ΔL^*	3.929	1.459	7.018	-0.001	0.082	-0.115
Δa^*	-0.368	1.659	4.899	0.000	0.076	0.161
Δb^*	-0.911	2.030	-8.071	-0.001	0.085	-0.247
ΔE^*_{ab}	4.837	1.418	8.458	-0.131	0.033	-0.201

Le tabella 4 riassume gli errori rilevati simulando errori nella larghezza di banda dello strumento. Tenuto conto che l'errore simulato è rilevante, gli errori relativi appaiono molto limitati. Questo tipo di errore è quello che risente maggiormente del criterio adottato per la distribuzione di $\Delta R(\lambda)$. Dalla tab. 4.C si rileva che anche per variazioni concentrate gli errori relativi, che aumentano di oltre 3 volte, sono paragonabili a quelli derivanti da un errore di 2nm nella taratura delle lunghezze d'onda.

Tab. 4 Errore simulato: larghezza di banda

4.A troppo larga: $RS(\lambda) = .8\ R(\lambda) + .1(R(\lambda\text{-}10)+R(\lambda+10))$

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
ΔL^*	0.007	0.028	0.128	0.000	0.001	0.004
Δa^*	-0.021	0.150	0.601	-0.000	0.008	0.025
Δb^*	0.010	0.123	-0.467	0.000	0.006	-0.027
ΔE^*_{ab}	0.159	0.118	0.677	-0.006	0.004	-0.020

4.B troppo stretta: $RS(\lambda) = 1.2\ R(\lambda) - .1(R(\lambda\text{-}10)+R(\lambda+10))$

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
$\Delta L*$	-0.007	0.028	-0.128	-0.000	0.001	-0.004
$\Delta a*$	0.021	0.150	-0.602	0.000	0.008	-0.025
$\Delta b*$	-0.010	0.123	0.470	-0.000	0.006	0.027
$\Delta E*_{ab}$	0.159	0.118	0.678	0.006	0.004	0.021

4.C come 4.B per varianti con $\Delta R(\lambda)$ concentrate

	Errori Relativi		
	media	s.t.	max
$\Delta L*$	-0.000	0.004	-0.007
$\Delta a*$	-0.000	0.026	-0.064
$\Delta b*$	0.001	0.041	0.087
$\Delta E*_{ab}$	0.024	0.023	0.072

Le tabella 5 riassume gli errori rilevati simulando errori di taratura delle lunghezze d'onda, corrispondente ("for abridged instruments") ad uno spostamento dell'"array" di fotodiodi.

Questo tipo di errore è sicuramente quello che maggiormente concorre a determinare l'incertezza della misura. Nelle tabelle relative agli errori della scala fotometrica si trovano anche numeri più grandi, ma il rapporto tra gli errori simulati, di entità arbitraria, e quelli che realmente si possono riscontrare in uno strumento è certamente maggiore nel caso della scala fotometrica.

La simulazione riassunta dalla tabella 5.B è stata ripetuta per valutare anche l'entità degli errori relativi considerando varianti con $\Delta R(\lambda)$ concentrate, tendenzialmente[9] metameriche rispetto ai colori di riferimento.

I risultati ottenuti (tab. 5.C) mostrano che anche in questo caso gli errori relativi sono molto inferiori a quelli assoluti.

Tab. 5 Errore simulato: taratura delle lunghezze d'onda

5.A array spostato verso il blu per 5nm

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	Max	media	s.t.	max
$\Delta L*$	-0.215	0.764	-2.393	0.000	0.037	0.104
$\Delta a*$	-0.113	1.901	-7.288	-0.000	0.086	-0.389
$\Delta b*$	0.114	1.876	7.229	0.001	0.108	0.354
$\Delta E*_{ab}$	2.318	1.554	8.804	0.009	0.050	0.325

[9] Il termine è d'obbligo in quanto l'aggettivo *metamerico* si applica correttamente solo a colori che almeno in una condizione appaiono identici.

5.B "array" spostato verso il rosso per 5nm

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
$\Delta L*$	0.220	2.413	0.779	-0.000	0.037	-0.108
$\Delta a*$	0.145	1.833	7.424	0.000	0.088	0.382
$\Delta b*$	-0.181	1.959	-7.511	-0.000	0.116	-0.380
$\Delta E*_{ab}$	2.328	1.577	9.466	-0.012	0.054	-0.298

5.C come 5.B per $\Delta R(\lambda)$ concentrate

	Errori Relativi		
	media	s.t.	max
$\Delta L*$	-0.000	0.035	-0.103
$\Delta a*$	0.007	0.407	0.792
$\Delta b*$	-0.003	0.119	0.392
$\Delta E*_{ab}$	-0.014	0.215	0.445

5.D "array" dilatato per 5nm per parte

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
$\Delta L*$	-0.856	0.228	-1.586	-0.000	0.011	0.025
$\Delta a*$	0.140	0.645	2.967	0.000	0.029	0.116
$\Delta b*$	-0.555	0.469	-2.692	-0.000	0.032	-0.167
$\Delta E*_{ab}$	1.237	0.467	3.815	-0.022	0.020	-0.108

5.E "array" ristretto per 5nm per parte

	Errori Assoluti			Errori Relativi		
	media	s.t.	max	media	s.t.	max
$\Delta L*$	0.900	0.242	1.686	0.000	0.012	-0.026
$\Delta a*$	-0.094	0.676	-3.099	-0.000	0.029	-0.125
$\Delta b*$	0.526	0.457	2.767	0.000	0.033	0.167
$\Delta E*_{ab}$	1.261	0.480	3.838	0.023	0.021	0.115

APPENDICE C : Importanza relativa degli errori di taratura degli spettrofotometri

Le simulazioni illustrate dall'Appendice B illustrano validamente, per ciascun tipo di errore, il rapporto esistente tra l'incertezza delle misure assolute e quella delle misure relative, cioè delle differenze di colore.

L'entità degli errori simulati è però arbitraria[10] e non consente la valutazione dell'importanza relativa dei vari tipi di errore nel determinare l'incertezza complessiva di uno strumento.

[10] Unico criterio è stato quello di simulare errori sufficientemente grandi per evitare problemi di calcolo numerico e sufficientemente piccoli perché fossero linearmente scalabili nell'ordine di grandezza delle tolleranze ammesse per le differenze di colore.

L'affermazione che la taratura delle lunghezze d'onda sia la causa principale dell'incertezza delle misure colorimetriche deriva da una ricerca svolta dagli autori sui metodi di correzione delle misure per migliorare l'accordo interstrumentale, di cui si espongono alcuni dati.

L'algoritmo di correzione utilizzato è estremamente semplice ed utilizza un massimo di sette parametri per la correzione dello strumento.

Gli errori e correzioni considerati sono:

1. lunghezza d'onda: l'errore si considera lineare rispetto alla lunghezza d'onda (2 parametri);
2. larghezza di banda: errore costante su tutte le lunghezze d'onda (1 parametro);
3. linearità della scala fotometrica: l'errore si considera funzione delle $R(\lambda)$ ed identico su tutte le lunghezze d'onda (da 2 a 4 parametri).

Per la scala fotometrica si è utilizzata una funzione esponenziale in modo da evitare di correggere anche il valore misurato con la trappola nera, l'unico riferimento certo in fase di calibrazione dello strumento.

Il criterio adottato per ottimizzare i parametri è elementare: minimizzare la somma dei quadrati delle residue differenze di colore[11]. Purtroppo alla semplicità del criterio non si accompagna quella del metodo di calcolo: le differenze di colori non sono lineari rispetto ai parametri ed occorre ricorrere a metodi di calcolo iterativi.

Come riferimento è stato assunto uno strumento recente di classe elevata. Il calcolo delle correzioni è stato effettuato per tre strumenti di diversa classe ed età. Tutti gli strumenti sono di diverso modello.

Il calcolo delle correzioni è basato sulla misura di 16 campioni di diverso colore, con una buona distribuzione delle derivate $\mathrm{d}R(\lambda)/\mathrm{d}\lambda$ e $\mathrm{d}^2R(\lambda)/\mathrm{d}\lambda^2$.

La tabella 1 riassume i risultati ottenuti in funzione degli errori compensati e del numero di parametri utilizzati per la correzione fotometrica.

Tab.1 Accordo Interstrumentale: Errori residui in funzione delle correzioni applicate

Strumento	A	B	C
Tipo	Banco	Banco	Portatile
Età (anni)	0	14	9
Errore medio in unità CMC(1:1)	0.456	1.896	1.952
	Correzione errore residuo %		
LO2	65.64	20.56	13.56
LO2 + BP1	61.64	18.18	12.48
LO2 BP1 + SF2	52.88	16.37	11.61
LO2 + BP1 + SF4	33.61	14.34	9.54
BP1 + SF4	76.12	94.48	94.58

[11] Illuminante D65, osservatore 10°, differenze calcolate con la formula CMC (1:1)

La correzione applicata alla lunghezza d'onda (LO2) opera la maggior parte della correzione anche per lo strumento A, che già si trova in buon accordo con quello di riferimento.

La correzione per compensare le differenze di banda passante (BP1) non aggiungono molto alla riduzione dell'errore.

Per lo strumento A, dove gli errori di lunghezza d'onda non sono nettamente prevalenti, si nota un significativo miglioramento passando dalla correzione della scala fotometrica con 2 parametri (SF2) a quella con 4 parametri (SF4).

La funzione adottata per la correzione della scala fotometrica è

$$R_c(\lambda) = \left(P_1 R(\lambda)\right)^{P_2 + P_3 R(\lambda) + P_4 R(\lambda)^2}$$

dove $R_c(\lambda)$ è la riflettanza corretta, $R(\lambda)$ quella misurata, P_i i parametri di correzione.

Nella SF2 i parametri P_3 e P_4 sono nulli.

La riduzione dell'errore ottenuta trascurando le lunghezze d'onda (BP1 + SF4) sono assolutamente non significative per gli strumenti B e C. Per questi casi l'errore non diminuisce, ma aumenta, se, per ciascuno dei 16 colori, si calcola una correzione basata su parametri ottimizzati solo in funzione degli altri 15.

Taratura e calcoli colorimetrici

CLAUDIO OLEARI e REMO REVERBERI
Università degli studi di Parma - Dipartimento di Fisica
Istituto Nazionale per la Fisica della Materia (UdR di Parma)
Parco Area delle Scienze, 7A - 43100 Parma
oleari@fis.unipr.it , reverberi@fis.unipr.it , http://www.fis.unipr.it/~fermi/

La pratica colorimetrica odierna presente nelle aziende mostra che non esiste accordo interstrumentale. Il problema è dibattuto: il "National Physical Laboratory" (NPL) ha condotto una analisi statistica sul comportamento degli strumenti di misura presenti in 24 aziende [1]; la Commissione Colorimetria dell'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha da tempo in discussione il problema. Molti tecnici del settore affermano che non solo i colorimetri a tristimolo ma anche gli spettrofotometri a uso colorimetrico sono idonei per la sola misurazione delle differenze di colore. Questa affermazione è solo verbale, non scritta. Infatti scriverla significherebbe negare a questi strumenti la capacità di misurare il colore e quindi, indirettamente, l'impossibilità intrinseca negli strumenti di una adeguata taratura. Il problema riguarda essenzialmente tre aspetti:

1. la *taratura* degli strumenti,
2. l'algoritmo seguito per il *calcolo colorimetrico*,
3. il rispetto delle condizioni richieste per la misurazione, in particolare modo la *temperatura*.

La "Commission International de l'Éclairage" (CIE), che regolamenta le misurazioni radiometriche, fotometriche e colorimetriche, a cui fanno riferimento gli istituti metrologici dei diversi paesi, e l'"American Standard for Testing and Materials" (ASTM) hanno definito le regole operative, ma queste valgono di fatto per strumenti diversi da quelli comunemente usati nei laboratori per il controllo di qualità delle aziende. Queste regole riguardano lo strumento per misurare il *fattore di riflessione spettrale* dell'oggetto in esame e la procedura per il calcolo colorimetrico. Lo strumento deve

- rispettare definite geometrie di illuminazione del campione,
- rispettare definite geometrie di raccolta della luce dal campione,
- fornire il fattore di riflessione spettrale con il passo di un nanometro e, si suppone, con larghezza di banda passante di un nanometro (solo per misurazioni a bassa accuratezza il passo può essere di 5 nm, ma in questo caso i dati spettrali devono essere interpolati con la tecnica di Lagrange al passo di un nanometro).

Il calcolo colorimetrico si basa su dati spettrali ottenuti secondo le precedenti regole. Nella pratica non si è mai in queste condizioni. In generale il fattore di riflessione spettrale è fornito con un passo di 10 nm, sovente di 20 nm e solo in pochissimi casi di 5 nm. Si può dimostrare che anche in questi casi il risultato è ancora altamente significativo, ma la taratura dello strumento risulta critica. L'esperienza induce a ritenere che le fonti di inaccuratezza siano due:

1. l'attribuzione della lunghezza d'onda ai vari dati spettrali è complicata e spesso non accurata;
2. se la larghezza di banda passante è superiore a 1 nm i dati spettrali devono essere deconvoluti, ma ciò è generalmente ignorato.

La CIE [2] propone e raccomanda una procedura di calcolo solo nel caso di dati spettrali forniti con passo di un nanometro. Qualora si dispongano di dati ottenuti con passo maggiore si devono derivare i dati interpolati con passo di 1 nm mediante la formula di Lagrange. La CIE non si esprime sulla deconvoluzione dei dati spettrali grezzi.

Nel 1985 l'ASTM [3, 4] fornì tabelle numeriche (*pesi ottimizzati* o *funzioni colorimetriche ottimizzate*) e procedure per dati spettrali deconvoluti e forniti con passi di 10 e 20 nm, per tutti gli osservatori standard e per gli illuminanti più significativi. Si può dimostrare che il risultato colorimetrico è buono se la deconvoluzione è fatta e la attribuzione dei dati spettrali alle rispettive lunghezze d'onda è accurata. Per avere una corretta taratura a fine colorimetrico occorre associare i valori sperimentali del fattore di riflessione alla lunghezza d'onda con una incertezza non superiore a 0.5 nm, essendo la soglia di discriminazione del sistema visivo dell'uomo tra colori spettrali uguale a 1 nm su buona parte dello spettro visibile e in generale inferiore a 3 nm.

Poiché queste norme ASTM vennero proposte nel 1985 senza fare riferimento alla deconvoluzione, Venable [5, 6] mise in evidenza il problema della deconvoluzione e quindi l'ASTM [7] nel 1996 propose un'ulteriore serie di tabelle numeriche da usarsi nel caso di dati spettrali non deconvoluti. Oggi la presenza di più tavole ASTM e di più algoritmi accresce la confusione e nella scelta della procedura di calcolo i costruttori di strumenti sono raramente di aiuto all'utente che voglia conoscere analiticamente gli algoritmi usati dal software di gestione degli strumenti.

C'è da osservare che la deconvoluzione dipende dalle caratteristiche dello spettrometro presente nello strumento e quindi ogni strumento richiede una tecnica di deconvoluzione sua propria. Il dato spettrale relativo a banda passante di 10 o 20 nm è ottenuto mediante opportuna somma pesata di segnali prodotti da differenti elementi sensibili contigui, parte di una batteria lineare {"array"}. Questa operazione non è facile, vista l'aberrazione ottica dello spettrometro, e il dato spettrale risultante viene attribuito ad una lunghezza d'onda con conseguente inaccuratezza. Occorrerebbe attuare una deconvoluzione dei dati spettrali grezzi al

fine di ridurre l'effetto dell'aberrazione e quindi procedere alla costruzione dei dati spettrali con banda passante di 10 o 20 nm. È ovvio che, se non si possiede compiuta conoscenza della banda passante, l'assegnazione della lunghezza d'onda ai dati spettrali risulta non accurata.

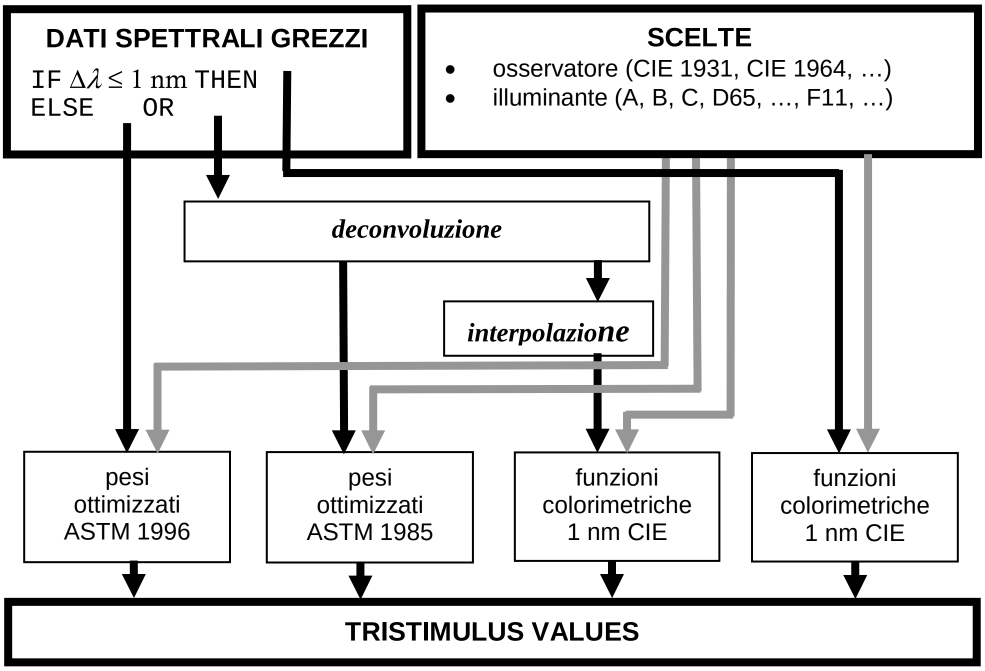


Fig. 1 – Calcoli colorimetrici secondo CIE[2] e ASTM [4, 7]

Il confronto dei fattori di riflessione prodotti da diversi strumenti e relativi allo stesso campione evidenzia generalmente disaccordo proprio relativamente alla lunghezza d'onda. Il fatto ha conseguenze non trascurabili. Senza operare statistiche su insiemi di dati sperimentali, è sufficiente operare una simulazione su fattori di riflessione di prova ed eseguire il calcolo colorimetrico introducendo uno spostamento in lunghezza d'onda dei dati spettrali per constatare l'insorgere di una discrepanza significativa sui risultati colorimetrici. Per questa simulazione si sono considerati i fattori di riflessione di tutti i 1325 campioni contenuti nel libro di Munsell e si sono calcolate le coordinate CIELAB per gli illuminanti standard in modo corretto e in modo scorretto, spostando i fattori di riflessione di 1 nm e di 2 nm rispetto ai valori sperimentali. È risultato che tali spostamenti in lunghezza d'onda comportano considerevoli differenze di colore massime (Tabella 1). I calcoli eseguiti e le misurazioni fatte inducono a supporre che gli strumenti siano carenti soprattutto per quanto riguarda la taratura in lunghezza d'onda, contrariamente a quanto avviene nella pratica.

Tabella 1 - ΔE^*_{max} per i 1325 campioni dell'atlante di Munsell (osservatore CIE 1931)

Illuminante	Traslazione in lunghezza d'onda [nm]	ΔE^*_{max} CIELAB
A	1	1.7
A	2	3.4
D65	1	2.4
D65	2	4.8
F11	1	2.1
F11	2	4.2

Infine si raccomanda che tutte le misure siano accompagnate dalla *temperatura* dell'ambiente, che si suppone uguale a quella del campione, perché sovente la diversa temperatura di misurazione è fonte di discrepanza.

Appendice

Convoluzione e deconvoluzione (fig 2 e 3)

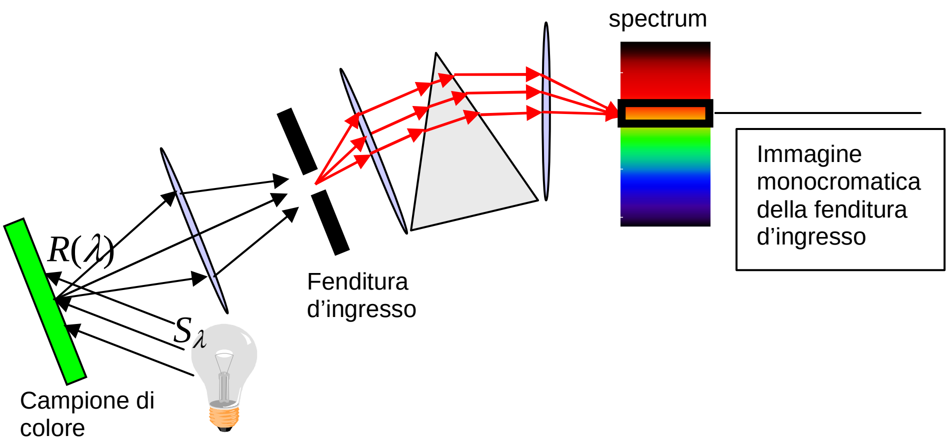


Fig. 2 – Schema di spettrofotometro per misurare il fattore di riflessione spettrale secondo la geometria 45/0. lo spettro deve essere considerato come una somma di un insieme continuo di immagini monocromatiche della fenditura d'ingresso sul piano della fenditura d'uscita.

Dato uno spettrofotometro (Fig. 2) con la sorgente interna avente una distribuzione spettrale di potenza S_λ e un campione di colore con fattore di riflessione spettrale $R(\lambda)$, si ha che S_λ $R(\lambda)$ è la distribuzione spettrale di potenza raccolta dalla fenditura d'ingresso del monocromatore dello strumento. Questa radiazione, una volta dispersa dall'elemento disperdente del monocromatore, si distribuisce in una successione continua di immagini monocromatiche della fenditura d'ingresso sul

piano della fenditura d'uscita e di ogni immagine monocromatica di lunghezza d'onda λ la parte S_λ $R(\lambda)$ $T(\lambda, \lambda_i)$ attraversa la fenditura d'uscita (Fig. 3) e raggiunge il fotorivelatore, il quale produce il segnale

$$J_{\lambda_i} = \int_0^\infty S_\lambda \, R(\lambda) \, T(\lambda, \lambda_i) \, E_\lambda \, \mathrm{d}\lambda = \int_0^\infty R(\lambda) \, \kappa(\lambda, \lambda_i) \, \mathrm{d}\lambda \, .$$

Il segnale J_{λ_i} è uguale alla *convoluzione* del fattore di riflessione spettrale attuata mediante il kernel $\kappa(\lambda, \lambda_i) \equiv S_\lambda \, T(\lambda, \lambda_i) \, E_\lambda$.

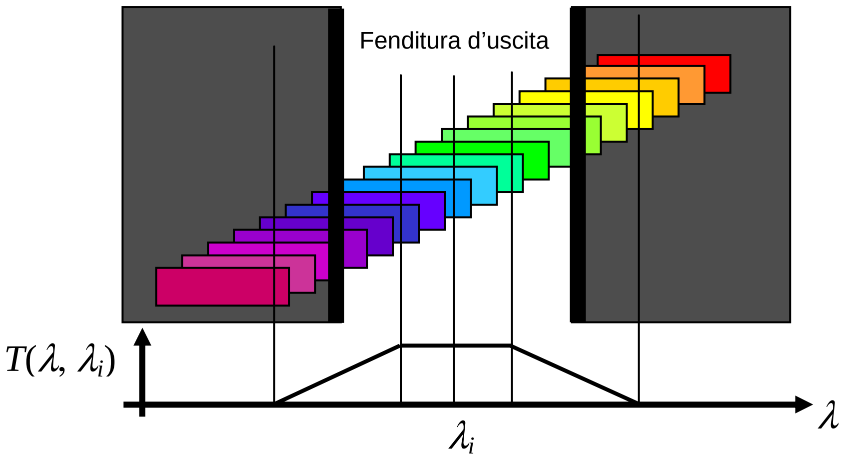


Fig. 3 – Trasmittanza spettrale $T(\lambda, \lambda_i)$ del monocromatore generata dall'intersezione della fenditura d'uscita con la distribuzione continua di immagini monocromatiche della fenditura d'ingresso sul piano della fenditura d'uscita (l'insieme discreto di immagini della fenditura d'ingresso sul piano della fenditura d'uscita rappresenta l'insieme continuo).

Il fattore di riflessione spettrale non deconvoluto, la grandezza misurata dagli spettrofotometri per uso colorimetrico, è definita dal rapporto di due misure

$$R_s(\lambda_i) = \frac{J_{\lambda_i}}{J_{WS,\lambda_i}} R_{WS}(\lambda_i) \, ,$$

dove

- J_{λ_i} è il segnale prodotto dal campione di colore in esame,

- $J_{WS,\lambda_i} = \int_0^\infty R_{WS}(\lambda)\, \kappa(\lambda,\lambda_i)\, \mathrm{d}\lambda$ è il segnale prodotto dalla tavoletta certificata da un laboratorio metrologico di riferimento {“working standard”},
- $R_{WS}(\lambda)$ è il fattore di riflessione spettrale associato alla tavoletta certificata.

Qui si presentano tre problemi

1) lo strumento deve essere tarato in lunghezza d’onda;
2) occorre definire le aperture delle fenditure e quindi definire la forma della trasmittanza del monocromatore $T(\lambda, \lambda_i)$;
3) la grandezza incognita è $R(\lambda)$ e per conoscerla occorre fare una *deconvoluzione* delle grandezze J_λ.

Taratura in lunghezza d’onda
Si suole considerare sorgenti il cui spettro è costituito da righe spettrali di lunghezza d’onda nota (per esempio sorgenti costituite da una scarica elettrica in vapori di mercurio) e si associano queste lunghezze d’onda ai corrispondenti massimi dello spettro misurato dallo strumento in esame. Le altre lunghezze d’onda vengono associate allo spettro misurato per interpolazione lineare nel caso che la dispersione avvenga mediante reticolo di diffrazione

Fenditure del monocromatore e trasmittanza spettrale

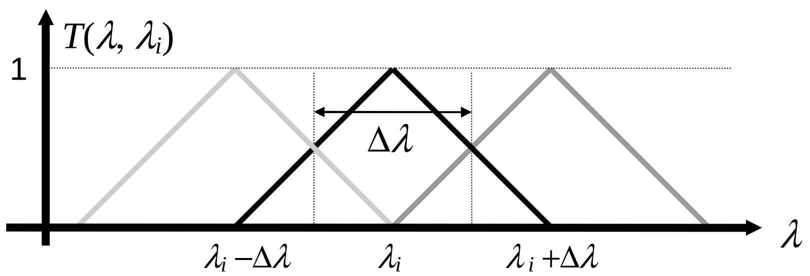


Fig. 4 - Transmittanza triangolare del monocromatore $T(\lambda, \lambda_i)$ per misurazioni a lunghezze d’onda contigue.

La situazione raccomandabile è quella in cui la trasmittanza spettrale ha forma triangolare e le misurazioni sono fatte con un passo uguale alla larghezza di banda passante $\Delta\lambda$. La trasmittanza spettrale a forma triangolare è tipica della dispersione attuata da reticoli di diffrazione. Quando le misurazioni sono fatte rispettando questa regola vale

$$\int_0^{\infty} S_\lambda \, R(\lambda)\, d\lambda = \sum_i S_{\lambda_i,S} \; R(\lambda_i)\, \Delta\lambda ,$$

che ci garantisce che nessuna parte dello spettro viene ignorata.

Trasmittanza spettrale del monocromatore e deconvoluzione in una situazione reale

La maggior parte degli spettrofotometri oggi usati in colorimetria hanno lo spettrometro dotato di una batteria di fotorivelatori (recentemente nominati *policromatori*) e, in questo caso, la fenditura d'uscita, la cui larghezza è quella dei pixel della batteria, è molto minore della fenditura d'ingresso. In figure 5 si riporta la distribuzione di una radiazione monocromatica sui pixel della batteria: ogni pixel i è associato ad una sua propria lunghezza d'onda λ_i e una funzione $D(\lambda_i, \lambda)$ rappresenta la parte di radiazione di lunghezza d'onda λ che colpisce il pixel corrispondente a λ_i. (la asimmetria di tale distribuzione è dovuta a radianza non uniforme sulla fenditura d'ingresso e ad aberrazioni ottiche, e in generale è migliorabile).

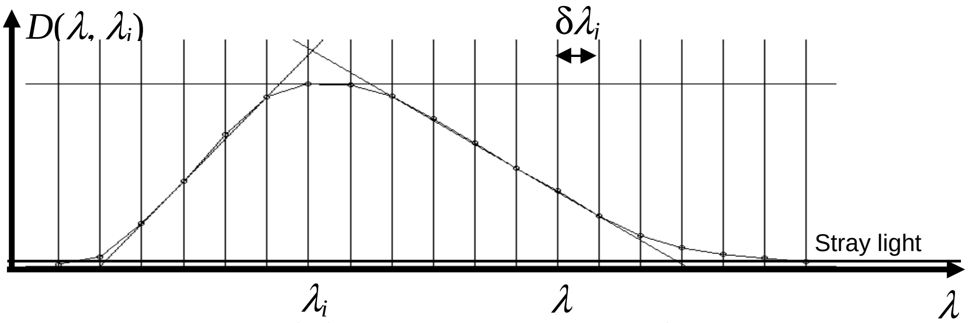


Fig. 5 – Distribuzione $D(\lambda, \lambda_i)$ di una luce monocromatica λ_i su pixel contigui di una batteria si toto rivelatori in uno spettrofometro reale {abridged}.

Il segnale generato dal pixel i è

$$J_i = \int_{vs} S_\lambda \, R(\lambda)\, D(\lambda_i, \lambda)\, E_\lambda \, d\lambda \cong \sum_j S_{\lambda_j} R(\lambda_j) D(\lambda_i, \lambda_j)\, E_{\lambda_j} \, \delta\lambda_i$$

($\delta\lambda_j$ è definita in figura 5) e il fattore di riflessione spettrale non deconvoluto misurato alla lunghezza d'onda λ_i è

$$R_{s,i} = \frac{J_{\lambda_i}}{J_{WS,\lambda_i}} R_{WS}(\lambda_i) \cong \sum_j F(\lambda_i, \lambda_j)\, R_{\lambda_j}$$

con

$$F(\lambda_i,\lambda_j)=\frac{S_{\lambda_j}\,D(\lambda_i,\lambda_j)E_{\lambda_j}\,\delta\lambda}{J_{WS,\lambda_i}}R_{WS}(\lambda_i)$$

dove R_{λ_j} è il fattore di riflessione vero (deconvoluto) corrispondente all’intervallo $\delta\lambda_j$ centrato su λ_j. In notazione matriciale si ha

$$\begin{pmatrix} - & - & - & - & - & - & 0 & 0 & 0 & 0 \\ - & F(\lambda_2,\lambda_2) & F(\lambda_2,\lambda_3) & F(\lambda_2,\lambda_4) & & & & 0 & 0 & 0 \\ - & & F(\lambda_3,\lambda_3) & F(\lambda_3,\lambda_4) & F(\lambda_3,\lambda_5) & & & & 0 & 0 \\ - & & & & & & & & & 0 \\ - & & & & & & & & & \\ - & & & & & & & & & \\ 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & F(\lambda_n,\lambda_{n-1}) & F(\lambda_n,\lambda_n) & F(\lambda_n,\lambda_{n+1}) & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & & - \end{pmatrix}\begin{pmatrix} - \\ R_{\lambda_2} \\ R_{\lambda_3} \\ R_{\lambda_4} \\ - \\ - \\ - \\ R_{\lambda_{n-1}} \\ R_{\lambda_n} \\ - \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} - \\ R_{s,2} \\ R_{s,3} \\ R_{s,4} \\ - \\ - \\ - \\ R_{s,n-1} \\ R_{s,n} \\ - \end{pmatrix}$$

e la taratura dello strumento consiste nel definire gli elementi di matrice $F(\lambda_i, \lambda_j)$.

La deconvoluzione dei dati spettrali grezzi si attua risolvendo questa equazione matriciale. In linea di principio la soluzione è possibile, ma in pratica il rumore che degrada i dati empirici $R_{s,i}$ riduce la probabilità di ottenere un risultato significativo. Attualmente sembra più fruttifero attuare la deconvoluzione secondo la tecnica che attua uno sviluppo locale in serie di potenze e che porta a definire la grandezza deconvoluta come combinazione lineare dei dati empirici $R_{s,i}$, i cui coefficienti dipendono dalla lunghezza d’onda [8].

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato realizzato nell’ambito del programma di ricerca scientifica “Cofinanziamento MURST 2000” intitolato “Psicofisica e colorimetria nel colore di superfici naturali”.

Bibliografia

[1] J. F. Verriel, P. J. Clarke, J. O’Halloran and P. C. Knee, Intercomparison of Colour Reasurements, *NPL Report* QU 113 , June 1995.

[2] Publication CIE N° 15.2, *Colorimetry*, 2nd edition, Central Bureau of the CIE, A-1033 Vienna, P.O. BOX 169 Austria (1986).

[3] H. S. Fairman, The Calculation of Weight Factors for Tristimulus Integration, *Color Research and Application* **10**, 199-203 (1985).

[4] ASTM E 308-90 Standard Test Method for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 6.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1991).

[5] W. H. Venable, Accurate Tristimulus Values from Spectral Data, *Color Research and Application* **14**, 260-267 (1989).
[6] H. S. Fairman, Results of the ASTM Field Test of Tristimulus Weighting Functions, *Color Research and Application* **14**, 260-267 (1995).
[7] ASTM E 308-96 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 6.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1996).
[8] C. Oleari, Spectral-reflectance-factor deconvolution and colorimetric calculations by local-power expansion, *Color Research and Application* **25**, 176-185 (2000).
[9] C. DeCusatis Ed., *Handbook of Applied Photometry*, American Institute of Physics, Woodbury, New York (1997).
[10] J. M. Lerner and A. Thevenon, *The Optics of Spectroscopy, A tutorial V2.0*, ISA-Jobin Yvon-Spex, Instruments SA, Inc. (1988)
[11] *A guide to the Use and Calibration of Detector Based Array Equipment*, available from Gordon Hopkinson at Sira Electro-Optics Ltd, South Hill, Chislehurst, Kent, BR7 5EH (UK) (2000)

Problemi di taratura degli spettrofotometri nella misurazione del colore

F. FERMI
Università di Parma, Dipartimento di Fisica e INFM-Unità di Ricerca di Parma
Parco Area delle Scienze, 7A, 43100 Parma-Italia
http://www.fis.unipr.it/~fermi , fermi@fis.unipr.it

Sommario
La corretta misurazione del colore di un oggetto eseguita con il metodo spettrofotometrico, richiede la corretta misurazione della radianza spettrale dell'oggetto stesso. In questo lavoro, saranno esaminate le cause che determinano errori nella misurazione della radianza spettrale. Saranno analizzati in particolare, gli effetti prodotti sulla misurazione del colore da una scarsa taratura della strumentazione e si discuteranno le procedure sperimentali che consentono di mettere in evidenza i problemi di taratura negli spettrofotometri.

1. Introduzione

La Commission International de l'Éclairage (CIE) definisce le coordinate tricromatiche secondo le equazioni[1]:

$$
\begin{aligned}
X &= K\int_{vs} \bar{x}(\lambda)L_{e,\lambda}d\lambda \\
Y &= K\int_{vs} \bar{y}(\lambda)L_{e,\lambda}d\lambda \qquad (1)\\
Z &= K\int_{vs} \bar{z}(\lambda)L_{e,\lambda}d\lambda
\end{aligned}
$$

dove K è un fattore di normalizzazione, gli integrali sono usualmente estesi all'intervallo spettrale 380÷780 nm corrispondente a quello della luce visibile, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ sono le funzioni colorimetriche che definiscono l'Osservatore Standard della CIE e $L_{e,\lambda}$ è la radianza spettrale[2] dell'oggetto.

La misurazione spettrofotometrica del colore di un oggetto è dunque ricondotto alla misurazione della sua radianza spettrale. In pratica, la misurazione spettrofotometrica della radianza spettrale $L_{e,\lambda}$, si può eseguire solo in modo approssimato. Infatti, una misurazione spettrofotometrica non fornirà la funzione continua $L_{e,\lambda}$ ma una collezione di punti $\bar{L}_e(\lambda_i)$ che rappresentano l'integrale

della radianza spettrale esteso all'intervallo di lunghezze d'onda definito dal profilo della banda passante $\Delta\lambda_i$ dello spettrofotometro, alle lunghezze d'onda λ_i[3]. Il calcolo delle coordinate tricromatiche espresse dalle equazioni (1) si ridurrà allora al calcolo alle sommatorie:

$$
\begin{aligned}
X &= K\sum_i \bar{x}(\lambda_i)\bar{L}_e(\lambda_i)\Delta\lambda_i \\
Y &= K\sum_i \bar{y}(\lambda_i)\bar{L}_e(\lambda_i)\Delta\lambda_i \\
Z &= K\sum_i \bar{z}(\lambda_i)\bar{L}_e(\lambda_i)\Delta\lambda_i
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

Le sommatorie (2) permetteranno di calcolare le coordinate tricromatiche *X*, *Y*, *Z* soltanto con un certo grado di approssimazione. La CIE, nell'intento di stabilire le condizioni per ottenere un'approssimazione accettabile per il calcolo pratico delle coordinate, raccomanda di eseguire la misurazione di $\bar{L}_e(\lambda_i)$ con uno strumento avente banda passante $\Delta\lambda$ =1 nm e con passo di misura uguale alla banda passante $\Delta\lambda$. Questa raccomandazione della CIE rappresenta un valido compromesso che consente la corretta misurazione della maggior parte delle radianze spettrali che si possono incontrare nella pratica colorimetrica.
Uno spettrofotometro misurerà il corretto valore della radianza spettrale di un oggetto alla lunghezza d'onda λ_i, solo se essa e la risposta spettrale dello spettrofotometro (*spectral responsivity*) possono essere considerate costanti entro la banda passante $\Delta\lambda_i$ dello strumento[3]. Si può quindi comprendere che la misurazione $\bar{L}_e(\lambda_i)$ sarà tanto meglio approssimata al valore della radianza reale $L_e(\lambda_i)$ quanto più stretta sarà la banda passante dello spettrofotometro. La CIE, considerato l'insieme delle misurazioni pratiche, ha raccomandato di usare la banda passante $\Delta\lambda$ =1 nm perché le misurazioni colorimetriche eseguite in queste condizioni garantiscono una soddisfacente accuratezza senza introdurre condizioni tecniche troppo severe.
Se si considerano ambiti applicativi più limitati, la raccomandazione dalla CIE può essere violata senza compromettere il grado di accuratezza delle misurazioni colorimetriche. Per esempio, se si deve correttamente misurare la radianza spettrale di una sorgente con spettro a righe, può essere necessario utilizzare una banda passante inferiore ad 1 nm mentre per una sorgente la cui radianza spettrale varia lentamente con la lunghezza d'onda, è possibile utilizzare una banda passante superiore ad 1 nm. Esiste comunque un limite superiore alla scelta della banda passante utilizzabile per la misurazione degli spettri e questo limite è determinato dalle funzioni colorimetriche. Infatti, le equazioni (2) ci dicono che per calcolare correttamente le coordinate tricromatiche anche le funzioni colorimetriche $\bar{x}(\lambda)$,

$\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ devono essere costanti entro la banda passante utilizzata per la misurazione della radianza spettrale. Se si osserva che le funzioni colorimetriche variano lentamente con la lunghezza d'onda, l'impiego di una banda passante $\Delta\lambda \approx 5$ nm per le misurazioni della radianza spettrale, sarà ancora compatibile con le esigenze di accuratezza richieste al calcolo delle coordinate tricromatiche. In ogni caso, il calcolo delle coordinate colorimetriche eseguito utilizzando radianze spettrali misurate con bande passanti superiori a 5 nm, sarà certamente soggetto ad un errore che può essere sostanzialmente ridotto con un opportuno processo di deconvoluzione applicato alla radianza spettrale misurata prima di eseguire il calcolo delle coordinate tricromatiche.

La discussione sulla banda passante da utilizzare nelle misurazioni colorimetriche, si è accentuata in seguito alla diffusione di spettrocolorimetri portatili. Questi spettrocolorimetri hanno bande passanti comprese in genere tra 5 e 20 nm quindi, non rispettano la raccomandazione dalla CIE per la misurazione della radianza spettrale. Il loro campo applicativo si deve ritenere limitato ai casi compatibili con le loro caratteristiche tecniche anche se non si ritrovano, nei loro manuali, espliciti riferimenti a questi limiti. Purtroppo questi strumenti sono spesso utilizzati per misurare il colore in maniera indiscriminata, con la conseguenza di ottenere risultati scorretti e difficilmente confrontabili con quelli ottenuti da altri strumenti. Questo ha naturalmente stimolato una discussione sul loro grado di affidabilità. Il problema dell'errore colorimetrico derivante dall'uso di una banda passante troppo grande nella misurazione della radianza spettrale, esiste anche se viene compensato con un opportuno processo di deconvoluzione degli spettri misurati. Ci sembra quindi utile ricordare agli utilizzatori che questi strumenti daranno risultati soddisfacenti se utilizzati nel rispetto dei loro limiti tecnici.

Strumenti che lavorano con grande banda passante, quindi con punti di misura abbastanza radi, potranno misurare il colore in modo corretto solo se la radianza spettrale varia lentamente con la lunghezza d'onda su tutto lo spettro visibile. Spesso invece la radianza spettrale di oggetti colorati presenta un andamento a gradino ed è in questa regione spettrale che può verificarsi l'errore più significativo nella sua misurazione perché pochi punti di misura non consentiranno di ottenere né la sua corretta descrizione né la sua corretta ricostruzione computerizzata con conseguente errore nel calcolo delle coordinate tricromatiche.

2. Problemi di taratura degli spettrocolorimetri

L'incertezza dei risultati che si manifesta nelle misurazioni del colore, può derivare sia da una procedura di misurazione non corretta sia da un utilizzo improprio dello strumento, tuttavia una delle cause di errore più frequente è sicuramente da attribuire ad una taratura approssimativa dello strumento. Questo problema è particolarmente presente nel caso di strumenti portatili che subiscono frequenti scuotimenti, urti e lavorano in condizioni ambientali variabili. I problemi che si possono riscontrare nella taratura di uno spettrocolorimetro sono numerosi e

possono essere evidenziati con misurazioni che fanno riferimento a opportuni standard di taratura. La loro rimozione è spesso difficile perché sono richiesti interventi sulle parti ottiche interne agli strumenti, spesso inaccessibili, sull'elettronica o sul software di gestione di cui in genere si conosce poco. Normalmente, dopo aver accertato l'esistenza di problemi di taratura, sarà quasi sempre necessario, almeno nel caso di strumentazione chiusa come quella portatile, rivolgersi alle case costruttrici per la loro eliminazione.

Quando i risultati delle misurazioni colorimetriche non sono attendibili, si cercherà di capire le ragioni dell'errore. Prima di tutto occorrerà riflettere sulle procedure seguite nella misurazione del colore e, se non si riscontrano in esse cause d'errore si passerà all'ispezione delle parti meccaniche e al controllo dell'elettronica. Se ancora non si trova la risposta al problema, si passerà alla verifica della taratura dello strumento.

Per fare questa verifica occorre avere a disposizione opportuni standard di taratura cioè campioni le cui proprietà ottiche sono certificate da laboratori di riferimento nazionali o da loro emanazioni che svolgono per legge questo compito. In Italia il laboratorio per la certificazione di standard di impiego fotonico è l'Istituto Elettrotecnico Nazionale (IEN) di Torino mentre tra i laboratori esteri segnaliamo il National Physical Laboratory (NPL) inglese e il National Institute of Standards and Technology (NIST) americano che sono commercialmente ben rappresentati in Italia. In ogni caso, tutti gli standard certificati da istituzioni accreditate possono essere utilizzati per l'accertamento della taratura. Il costo degli standard necessari per il controllo della taratura di uno spettrofotometro non è trascurabile. Infatti, al costo di acquisto dei campioni bisogna aggiungere i costi di gestione derivanti dalla necessità della loro ritaratura con cadenza annuale.

L'impiego degli standard nella verifica della taratura di uno strumento, richiede sempre parecchia attenzione perché occorre rispettare le modalità di utilizzo specificate nei loro certificati di taratura. Se, per esempio, si desidera verificare il corretto funzionamento di uno spettrocolorimetro e si utilizzano standard di colore in condizioni sperimentali non conformi a quelle specificate nei loro certificati di taratura, si ottiene generalmente un risultato errato anche con uno strumento tarato e dunque è facile pervenire a conclusioni sbagliate sulla taratura dello strumento. In particolare, nel caso degli standard di colore, occorre che siano utilizzati alla giusta temperatura perché la maggior parte dei materiali utilizzati per questi standard, ha proprietà ottiche che dipendono significativamente da essa. La proprietà termocromica degli standard di colore è spesso a torto trascurata. Lo studio del termocromismo[4] di questi standard, ha messo in evidenza effetti significativi sulle loro coordinate cromatiche quindi, la loro temperatura di utilizzo deve essere oggetto di attenzione quando sono utilizzati per la verifica del buon funzionamento di uno strumento.

Il controllo approfondito della taratura di uno spettrofotometro è un'operazione abbastanza delicata che richiede tempo ed è quindi costosa. In genere, prima di eseguire questa operazione, si dovrà sottoporre lo strumento ad una preventiva e

rapida verifica del suo funzionamento che richiede la disponibilità di almeno tre standard di colore di cui uno rosso, uno verde e uno blu. Se la misurazione del colore di questi tre standard fornisce coordinate accettabili, si può concludere che lo spettrocolorimetro funziona in modo corretto diversamente, dopo aver escluso semplici cause meccaniche ed elettroniche come detto sopra, dovremo procedere al controllo della taratura.
In questo lavoro discuteremo i vari problemi di taratura e le modalità sperimentali che consentono di metterli in evidenza ma, non potendo entrare in dettagli, rimandiamo il lettore che intende approfondire l'argomento, ad una recente pubblicazione del National Physical Laboratory[5] inglese abbastanza esauriente anche se, a nostro avviso, un po' stringata.
I problemi riguardanti la taratura di uno spettrofotometro possono essere riassunti nei seguenti punti:

- la linearità della risposta (*linearity*);
- la taratura della scala spettrale (*spectral calibration*);
- il profilo della banda passante a fissata lunghezza d'onda λ_i (*bandwidth profile*);
- la luce diretta (*stray light*);
- la risposta spettrale (*spectral responsivity*).

La discussione di questi punti sarà in prevalenza riferita ai moderni spettrofotometri che utilizzano policromatori con matrici lineari di fotorivelatori (*array detectors*), ma le considerazioni che faremo si applicano altrettanto bene agli strumenti a scansione e ai monocromatori. Nei paragrafi che seguono analizzeremo separatemente ognuno dei problemi di taratura elencati sopra.

3. Linearità della risposta (*linearity*)

La risposta di uno spettrofotometro è lineare se i segnali da esso forniti alle diverse lunghezze d'onda crescono linearmente con l'intensità della luce che entra nello strumento. Questa linearità deve estendersi di norma su almeno due ordini di grandezza dell'intensità di luce e su tutto lo spettro della luce visibile. Naturalmente se lo spettrofotometro consente di selezionare il tempo di esposizione dei fotorivelatori, occorre contestualmente determinare anche l'intervallo dei tempi di esposizione per i quali la linearità è garantita. La verifica della linearità della risposta strumentale deve essere fatta con la lampada che sarà impiegata nelle misurazioni del colore e con la geometria ottica utilizzata nelle misurazioni. Questa raccomandazione è ovviamente superflua nel caso di strumenti dotati di una sorgente di luce e di una geometria ottica propria come nel caso di spettrofotometri destinati a misurare il colore per riflessione o per trasmissione.
La verifica della linearità richiede la possibilità di attenuare l'intensità della lampada in modo controllato. Questa operazione si può fare o utilizzando standard

neutri di riflettanza oppure standard neutri di trasmittanza. La scelta potrà dipendere dal tipo di strumento sotto controllo. Per esempio, la linearità della risposta di spettrocolorimetri dedicati alla misurazione del colore per riflettanza potrà essere più facilmente verificata con standard di riflettanza da collocare al posto dei campioni. Naturalmente dovranno essere utilizzati standard di attenuazione la cui taratura sia stata eseguita secondo la geometria ottica utilizzata dallo strumento per le sue misurazioni di riflettanza. Per gli standard di trasmittanza la geometria ottica di misura è ben definita perché la loro taratura è generalmente eseguita con fasci ottici paralleli ed incidenza normale.
Per eseguire il controllo della linearità della risposta, occorre disporre di almeno tre o quattro standard neutri di riflettanza o di trasmittanza che consentano attenuazioni della luce di almeno due ordini di grandezza. Con riferimento agli standard neutri di riflettanza, potremo sceglierne quattro con fattori di riflessione spettrale $R(\lambda)$ di valore nominale 99%, 50%, 20% e 2%. La verifica sperimentale della linearità della risposta, si esegue misurando lo spettro della lampada riflessa dagli standard. Per ottenere risultati accurati, sarà opportuno eseguire più misurazioni e considerare il loro valore medio. Se utilizziamo per esempio lo standard avente una riflettanza nominale del 99%, lo spettro riflesso della lampada S_λ^{99} sarà dato da:

$$S_\lambda^{99} = R_S(\lambda) R_{99}(\lambda) S_\lambda \,, \tag{3}$$

dove $R_S(\lambda)$ è la risposta spettrale dello strumento, $R_{99}(\lambda)$ il coefficiente di riflessione spettrale dello standard e S_λ lo spettro di emissione della lampada . Una relazione analoga vale naturalmente per tutti gli altri standard di riflettanza. Se si considera ora una coppia di questi spettri, per esempio S_λ^{20} e S_λ^{99}, il loro rapporto sarà dato da:

$$\frac{S_\lambda^{20}}{S_\lambda^{99}} = \frac{R_{20}(\lambda)}{R_{99}(\lambda)} \quad . \tag{4}$$

Ora a primo membro troviamo il rapporto degli spettri misurati con i due standard di riflettanza mentre a secondo membro abbiamo quello dei fattori di riflessione spettrale certificati degli stessi standard. Se i due rapporti sono identici, potremo ritenere che gli spettri di riflessione misurati con lampada piena (99%) e al 20% della sua intensità, siano correttamente misurati. Se questo si verifica anche con gli altri standard, si potrà concludere che la risposta del sistema è lineare su almeno due ordini di grandezza e su tutto lo spettro visibile. Diversamente la radianza spettrale di un campione di cui si deve misurare il colore sarà sovrastimata in

alcune regioni spettrali e sottostimata in altre con conseguente errore di misurazione del colore.
I risultati delle misurazioni eseguite con uno spettrometro commerciale utilizzando gli standard neutri di riflettanza a nostra disposizione, sono mostrati in fig.1.

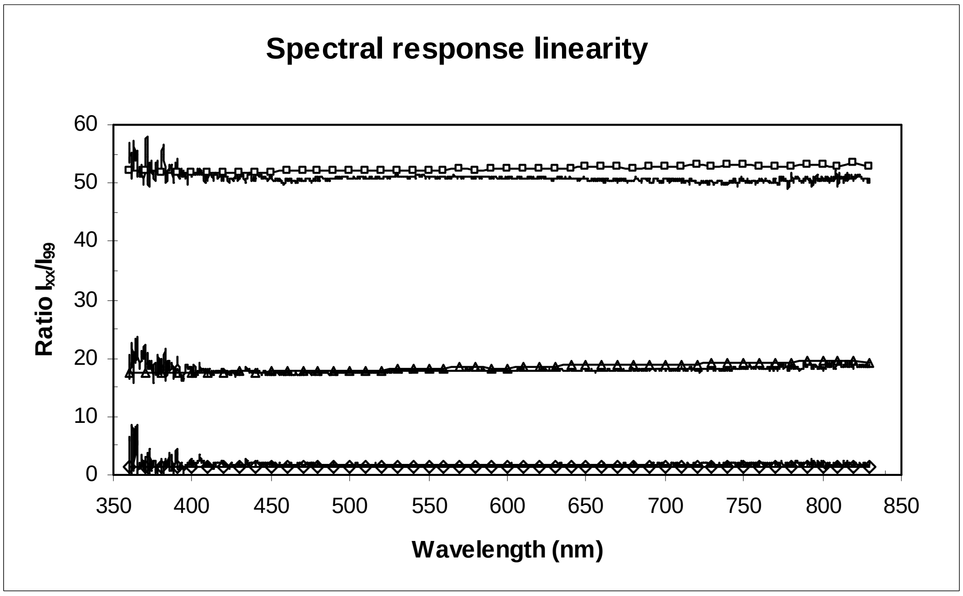


Fig.1- Diagrammi spettrali dei rapporti di intensità ottenuti con alcuni standard di riflettanza aventi coefficienti di riflessione nominali pari a 99%, 50%, 20% e 2%. Lo standard con coefficiente di riflessione nominale del 99% è utilizzato come riferimento. I grafici contrassegnati dai simboli identificatori rappresentano i rapporti tra i coefficienti di riflessione spettrale certificati per le coppie di standard utilizzate.

Le misurazioni sono state eseguite utilizzando una sfera di integrazione che rispetta la geometria ottica utilizzata per la certificazione degli standard. Il rumore che si manifesta agli estremi della scala spettrale dei grafici sono da attribuirsi, per le lunghezze d'onda corte alla ridotta trasmittanza della sfera d'integrazione e alla debole risposta dei fotorivelatori mentre, per quelle lunghe, alla ridotta trasmittanza dello spettrometro. I grafici mostrano che le misurazioni danno risultati abbastanza soddisfacenti. Si può comunque notare una leggera sublinearità dello spettrofotometro che cresce al crescere della lunghezza d'onda per tutte le intensità. Questa sublinearità resta comunque inferiore al 4%. Questo risultato, come vedremo più avanti, è solo apparente e può essere ascritto ad una non perfetta taratura degli standard di riflettanza.
La conferma di questa diagnosi si è ottenuta utilizzando alcuni standard di assorbanza con densità ottiche nominali di 2, 1, 0.6 e 0.3 cioè con trasmittanze nominali rispettivamente di 1%, 10%, 25% e 50%.

Le misurazioni sono state effettuate mediante l'uso di una sfera d'integrazione ponendo gli standard di assorbanza davanti alla sua porta d'ingresso. Il fascio della lampada incideva normalmente sui filtri neutri e la sua convergenza era inferiore a 3°. Questo significa che gli standard lavoravano praticamente con fascio parallelo quindi con la geometria ottica impiegata per la loro taratura. I risultati ottenuti sono riassunti nella fig.2.

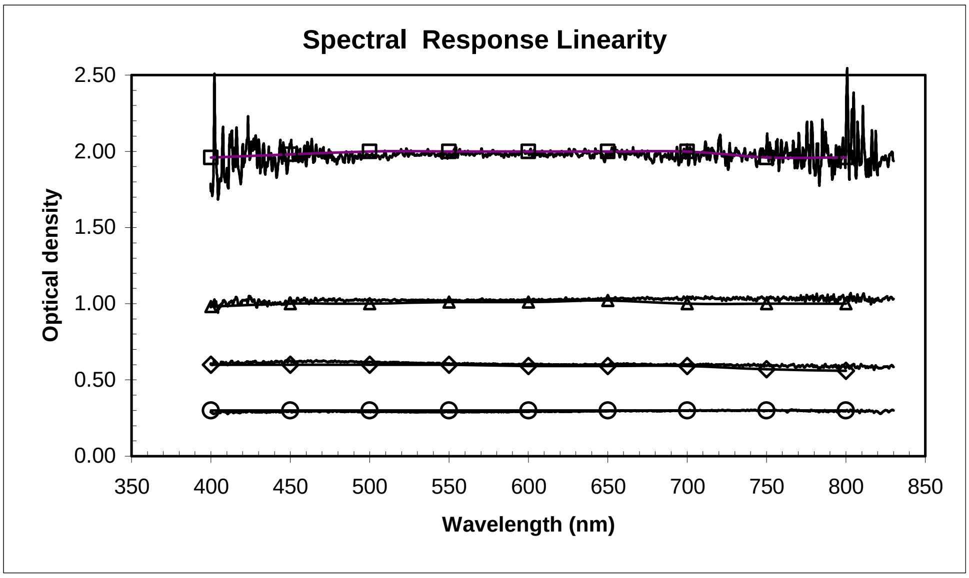


Fig. 2 – Misurazioni della densità ottica certificata di filtri neutri mediante lo spettrometro utilizzato nelle misurazioni precedenti. Le densità ottiche nominali dei filtri sono: 2, 1, 0.6 e 0.3 corispondenti a trasmissioni di 1%, 10%, 25% e 50%. Le curve continue che presentano rumore sono quelle misurate, le linee marchiate sono quelle delle certificazioni di taratura. Gli indicatori rappresentano i dati della certificazione di taratura dei filtri.

Questi risultati mostrano che lo strumento esegue misurazioni accurate delle densità ottiche dei filtri standard per le intensità di luce disponibili e questo ci permette di affermare che lo spettrometro risponderà linearmente se verrà utilizzato nelle stesse condizioni. In particolare la misurazione con il filtro di densità ottica 0.3 (50% di trasmissione), diversamente dalla misurazione eseguita con lo standard di riflettanza al 50% quindi con la stessa intensità di luce, non mostra alcuna discrepanza tra il dato misurato e quello certificato. Le cause di questa differenza sono da ricercare nell'imperfetta taratura degli standard di riflettanza. Gli standard da noi utilizzati erano standard di Spectralon la cui riflettanza può cambiare nel tempo sia perché la loro superficie tende a sporcarsi con l'uso sia perché possono modificarsi la morfologia della loro superficie e le proprietà ottiche dei pigmenti in essi inglobati per ridurne la riflettanza. Tra queste cause, la sporcizia potrebbe

essere eliminata ma poi non avremmo più la certezza di aver recuperato la loro taratura mentre gli altri fattori d'invecchiamento non possono essere rimossi. È quindi probabile che gli standard di riflettanza da noi utilizzati abbiano bisogno di essere ritarati. I filtri neutri sono invece di quarzo fuso otticamente lavorato quindi sono molto stabili nel tempo e possono essere puliti con facilità senza pregiudizio per la loro taratura per cui possiamo considerare più attendibili i risultati ottenuti con il loro impiego. Dobbiamo comunque dire che gli standard di Spectralon sono comunque adeguati e che, sono indispensabili quando si deve operare con una superficie di riferimento lambertiana.
A conclusione di questo paragrafo vogliamo ricordare che la linearità della risposta spettrale del sistema deve essere considerata con attenzione negli spettrocolorimetri che utilizzano lampade aventi spettri a righe oppure lampade pulsate. In questi casi, la radianza spettrale può facilmente variare di parecchi ordini di grandezza e, di conseguenza, dare origine ad una risposta non lineare del sistema se non addirittura a fenomeni di saturazione in particolari zone spettrali.

4. Taratura della scala spettrale (*spectral calibration*)

La taratura della scala delle lunghezze d'onda e la sua linearità sono condizioni indispensabili per la corretta misurazione del colore mediante l'uso di uno spettrofotometro. Infatti, la traslazione della scala delle lunghezze d'onda di qualche nanometro rispetto a quella corretta, potrà determinare errori inaccettabili sulle coordinate del colore[3] mentre con una scala spettrale non lineare, quindi con una banda passante che dipende dalla lunghezza d'onda, la radianza spettrale di una sorgente sarà misurata in modo distorto con conseguente errore nel calcolo colorimetrico.
Nei monocromatori a scansione con reticolo piano, la corretta scala spettrale si ottiene con una regolazione meccanica fine della posizione del reticolo mentre la sua linearità è garantita meccanicamente tramite la barra di scansione. Negli spettrofotometri di ultima generazione dove il reticolo, i componenti ottici e la matrice lineare di fotorivelatori sono fissi, la corretta scala spettrale e la sua linearità, devono essere ottenuti mediante un'accurata progettazione dell'ottica, il corretto posizionamento della matrice di fotorivelatori e una struttura meccanica di alta stabilità. La linearizzazione della loro scala spettrale è comunque di difficile realizzazione e viene generalmente ottenuta mediante il calcolo. In alcuni casi, il software di gestione degli strumenti prevede una procedura di calibrazione spettrale che ricalcola i coefficienti del polinomio che linearizza la scala spettrale.
La verifica della taratura spettrale si esegue con lampade spettrali cioè con lampade a gas a bassa pressione e righe laser. In genere non è necessario acquistare sorgenti spettrali con taratura certificata perché sia i gas utilizzati come i vapori di mercurio, il neon, lo xeno, l'argon ecc. sia i laser, hanno righe di emissione la cui lunghezza d'onda è nota e si può trovare tabulata in qualsiasi manuale di fisica o di chimica. La verifica della taratura spettrale deve coprire l'intero spettro visibile e questo richiede almeno due lampade standard di cui una è generalmente quella a vapori di

mercurio che copre con righe ben isolate la regione del visibile fino a 550 nm e l'altra può essere una lampada al neon che consentirà di coprire lo spettro fino a 720 nm. I laser forniscono nel complesso ancora poche righe nel visibile e sono una soluzione più costosa e di uso più delicato delle lampade spettrali.
Le lampade spettrali si possono utilizzare per illuminare direttamente la fenditura d'ingresso di uno strumento ma, più frequentemente, illumineranno l'ottica esterna di collimazione che provvederà all'illuminazione della fenditura d'ingresso. Per ottenere la corretta misurazione della lunghezza d'onda delle righe di emissione delle lampade e del loro profilo che, come vedremo, servirà alla determinazione della banda passante dello strumento, sarà necessario illuminare la fenditura d'ingresso in modo uniforme. Le lampade spettrali poste ad una certa distanza dalla fenditura d'ingresso, consentono di soddisfare questa condizione. Se comunque si interpone un'ottica di collimazione tra la lampada spettrale e la fenditura, l'illuminazione uniforme della fenditura dovrà essere accertata. Con i laser occorre operare con attenzione perché il loro fascio non è di intensità uniforme ed è di dimensioni tali da non consentire nemmeno l'illuminazione uniforme dell'ottica di ingresso dello strumento. Il loro impiego per scopi di taratura spettrale necessita di un buon diffusore di luce. Nel caso di strumenti dedicati alle misurazioni di riflettanza o di trasmittanza può essere necessario utilizzare rispettivamente o standard spettrali di riflessione con taratura certificata oppure soluzioni liquide di sostanze che assorbono molto selettivamente come i composti di lantanidi e vetri o cristalli drogati con lantanidi provvisti di certificazione.

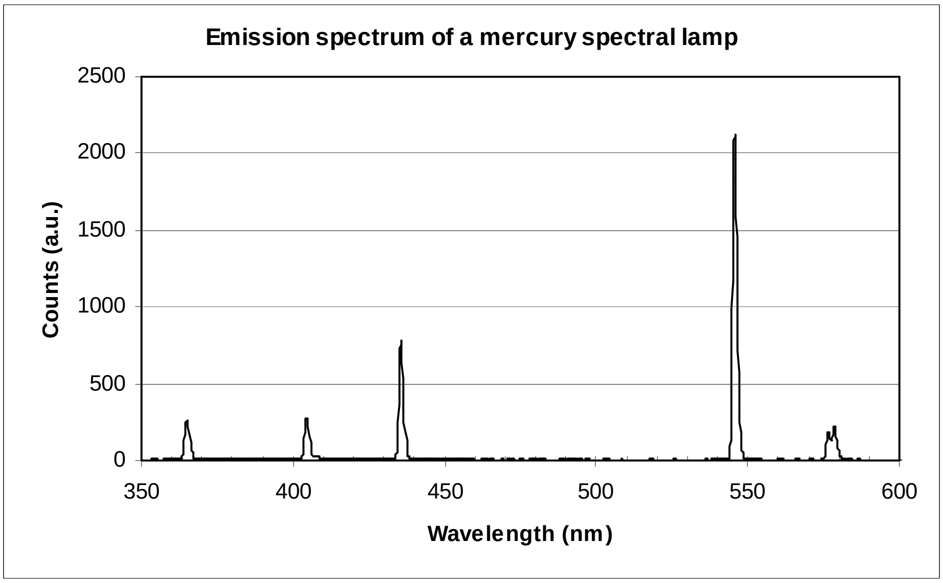


Fig. 3 - Spettro di emissione dalla lampada spettrale a vapori di mercurio

Talvolta è possibile controllare la scala spettrale utilizzando le righe della lampada dello strumento come nel caso delle lampade allo xeno ad alta pressione, ma si tratta a nostro avviso di soluzioni di ripiego che non consentono di raggiungere un'elevata precisione.
La verifica della scala spettrale è in linea di principio abbastanza semplice. Si tratta infatti di misurare gli spettri di emissione delle lampade spettrali, di leggere la lunghezza d'onda delle righe misurate, di confrontare questa lettura con i valori "veri" cioè tabulati e di calcolare gli scarti. Se gli scarti sono inferiori al nanometro la scala spettrale si può ritenere corretta diversamente o si provvede alla ritaratura della scala spettrale o si ridefinisce la precisione dello strumento. Riportiamo di seguito i risultati ottenuti eseguendo la taratura spettrale di un spettrometro a matrice lineare di fotorivelatori dotato di una lente di collimazione accoppiata ad una fibra ottica per il trasporto della luce. A titolo esemplificativo riportiamo in fig.3 lo spettro misurato di una lampada a vapori di mercurio a bassa pressione e in fig.4 quello di una lampada spettrale al neon.

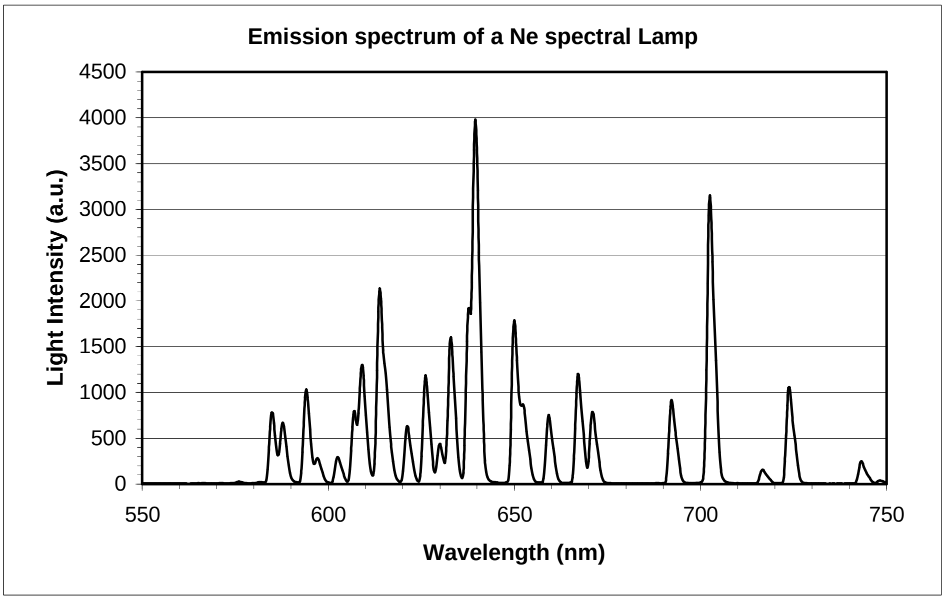


Fig. 4 - Spettro di emissione della lampada spettrale al neon

Come si può vedere le righe disponibili per la verifica della taratura spettrale sono abbastanza numerose, comunque la lettura delle loro lunghezza d'onda deve essere fatta con attenzione perché molte righe sono composte cioè risultano dalla sovrapposizione di due o più righe di intensità confrontabili. Questo fenomeno si manifesta chiaramente nello spettro del neon ricco di righe. La distribuzione spettrale degli scarti tra le lunghezze d'onda "vere" λ_V tabulate e quelle misurate

λ_M per le lampade spettrali al mercurio, al neon e allo xeno da noi utilizzate, è mostrato in fig.5.

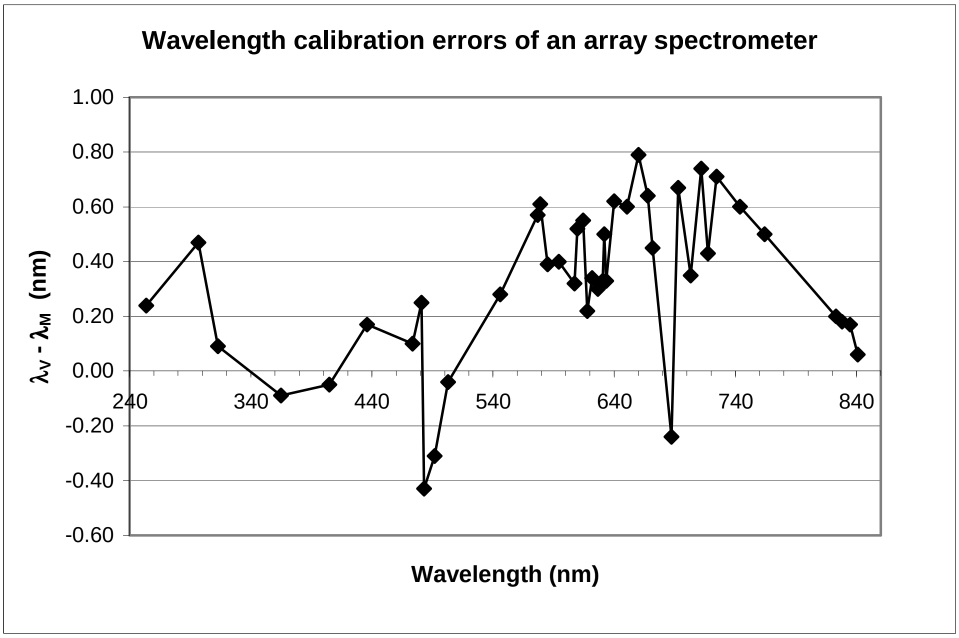


Fig. 5 - Taratura spettrale di uno spettrometro: scarti tra le lunghezze d'onda "vere" e quelle misurate per le righe delle lampade spettrali al mercurio, al neon e allo xeno.

Come si può rilevare dal grafico di fig.5, lo scarto massimo delle lunghezza d'onda misurate da quelle "vere" desunte dai manuali, è inferiore ad 1 nm quindi, considerando la classe dello strumento, possiamo ritenere che lo spettrometro sottoposto al controllo della scala spettrale sia tarato.
Il secondo problema riguarda la linearità della scala spettrale. Essa sarà lineare se le lunghezze d'onda della luce saranno disperse linearmente nello spazio, dal reticolo dello spettrofotometro. La linearità della scala spettrale può essere verificata misurando la dipendenza delle lunghezze d'onda delle righe spettrali dal numero d'ordine progressivo che identifica i fotosensori della matrice lineare. Quest'ultima infatti, funziona come un righello le cui unità di lunghezza sono i fotosensori stessi. Se questa dipendenza è lineare, la scala spettrale dello spettrofotometro sarà lineare. Questa relazione non può essere verificata direttamente perché i software di gestione degli spettrometri non forniscono generalmente nessuna informazione sul numero d'ordine dei fotorivelatori interessati dalle righe di emissione delle lampade spettrali. Se assumiamo che la scala spettrale sia stata correttamente linearizzata dal costruttore potremo mettere in evidenza questa linearità mostrando che la dipendenza delle lunghezze d'onda

delle righe misurate dalle lunghezze d'onda "vere" è una retta con pendenza unitaria.

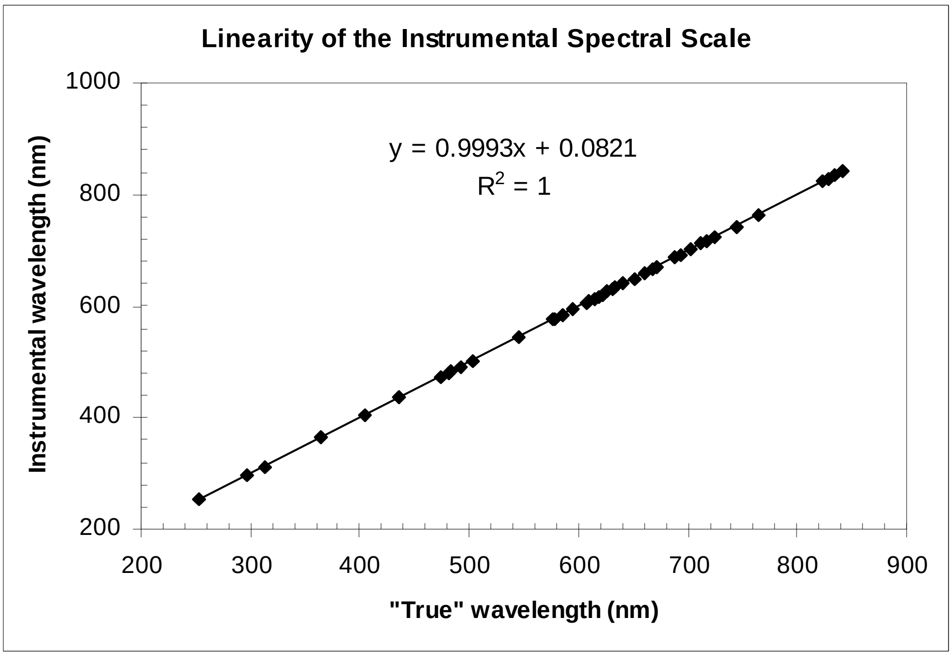


Fig. 6 - Linearità della scala spettrale. Le lunghezze d'onda utilizzate sono quelle delle lampade spettrali al mercurio al neon e allo xeno.

La fig.6 mostra questa dipendenza lineare e mette in evidenza che, nel nostro caso, la linearità della scala è soddisfacente come mostrato dalla retta di tendenza la cui espressione e il cui residuo sono riportati sul grafico e da cui compare una pendenza di 0.9993 cioè praticamente unitaria. Comunque, la dipendenza lineare delle lunghezze d'onda delle righe dal numero d'ordine del fotorivelatori della matrice, può essere verificata mostrando che la dipendenza della banda passante $\Delta\lambda$ dello strumento non dipende dalla lunghezza d'onda. Infatti $\Delta\lambda = \mathrm{SW}\,\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x$ dove SW è la larghezza della fenditura, $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x$ è la dispersione dello strumento e x è la coordinata di posizione lungo la matrice di fotorivelatori. Se $\Delta\lambda$ è costante $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x$ sarà costante quindi la funzione $\lambda(x)$ sarà lineare. La dipendenza di $\Delta\lambda$ dalla lunghezza d'onda è discussa nel paragrafo 5 e mostrata in fig.9.

5. Profilo della banda passante (*bandwidth profile*)

Supponiamo di misurare con uno spettrofotometro lo spettro di una riga laser o quello di una lampada a gas a bassa pressione le cui righe di emissione sono ben

isolate come nel caso di una lampada a vapori di mercurio (fig.6). La riga laser o le righe della lampada presentano una dispersione spettrale molto piccola e, relativamente agli spettrofotometri usati nella misurazione del colore, possono essere considerate come sorgenti di luce monocromatica. Se misuriamo gli spettri di queste righe con uno spettrofotometro, troveremo che il loro spettro risulta molto allargato rispetto a quello reale e che il loro profilo può subire cambiamenti se cambiano le condizioni geometriche della misurazione. Il profilo di queste righe deriva dalla convoluzione della dispersione spettrale della riga con la dispersione spettrale dello strumento di misura alla lunghezza d'onda delle righe considerate. Se la larghezza naturale di una riga è molto più piccola della dispersione spettrale dello strumento, come nel caso degli spettrofotometri di cui ci interessiamo, il profilo misurato della riga coinciderà con la dispersione spettrale dello strumento alla lunghezza d'onda considerata. Questo profilo identifica la banda passante strumentale e la sua larghezza a metà altezza (FWHM) determina la banda passante $\Delta\lambda$ dello strumento.

Il profilo di una riga dipende da diversi fattori: modalità con cui si illumina la fenditura d'ingresso, larghezza della fenditura, larghezza dei fotorivelatori della matrice lineare e ottica del policromatore. Se la fenditura d'ingresso dello strumento è illuminata uniformemente e se l'allineamento ottico del policromatore è corretto, il profilo della riga sarà simile ad un triangolo isoscele oppure a un trapezio isoscele quando la fenditura d'ingresso e i fotorivelatori avranno rispettivamente la stessa larghezza o larghezza diversa. In generale la larghezza della fenditura d'ingresso è uguale o multipla di quella dei fotosensori, ma il profilo della banda passante può essere ricondotto a quello di un triangolo isoscele. Un semplice esempio ci consente di capire meglio il problema. Supponiamo che la fenditura sia di larghezza doppia rispetto a quella dei fotorivelatori. La sua immagine sul piano della matrice fotosensibile si sovrapporrà a due fotorivelatori per cui il profilo della banda passante dello strumento sarà trapezoidale. Per ricondursi ad un profilo triangolare sarà sufficiente sommare a due a due i segnali dei fotosensori e ridefinire la posizione spettrale della riga. Così facendo, la banda passante dello strumento sarà però raddoppiata. Una procedura più raffinata per ridurre il profilo trapezoidale a triangolare senza allargamento della banda passante consiste nell'applicare ai dati grezzi dello strumento un opportuno calcolo di deconvoluzione tuttavia, se si escludono lodevoli casi, gli algoritmi utilizzati per questo scopo, quando esistono, sono sempre un pò misteriosi per cui non è facile formulare giudizi sulla loro efficacia.

Il profilo della banda passante è molto importante per ottenere una misurazione corretta della radianza spettrale di una sorgente e quindi una corretta misurazione del colore. A questo proposito, teniamo presente che ogni componente monocromatica della radianza spettrale deve entrare nello spettro con peso unitario e che i punti di misura della radianza spettrale $\overline{L}_e(\lambda_i)$ sono il risultato di un processo di integrazione eseguito dai fotorivelatori, sulle componenti monocromatiche della radianza pesate dalla banda passante strumentale[3] centrata

sulle lunghezze d'onda λ_i. Supponiamo ora che la banda passante strumentale abbia la forma di un triangolo isoscele e che sia uguale su tutto lo spettro visibile. Supponiamo inoltre che i punti dello spettro $\overline{L}_e(\lambda_i)$ siano misurati osservando la regola raccomandata dalla CIE. Sotto queste condizioni, ogni componente monocromatica della radianza contribuirà al massimo a due punti adiacenti dello spettro misurato ma il suo contributo totale al calcolo delle coordinate tricromatiche secondo le equazioni (2), sarà unitario se si tiene conto che il valore delle funzioni colorimetriche è praticamente identico per due punti di misura adiacenti. Se le due ipotesi precedenti non sono soddisfatte, le componenti monocromatiche della radianza potranno essere in parte sovrastimate e in parte sottostimate provocando un errore nel calcolo delle coordinate tricromatiche. Per esempio, se la banda passante non ha la forma di un triangolo isoscele, le componenti monocromatiche dello spettro potranno contribuire a più di due punti di misura e sarà perciò più difficile che il loro contributo al calcolo delle funzioni colorimetriche risulti unitario. Possiamo però affermare che, anche nel caso di una banda passante deformata purché piccola, gli errori che si commettono nella misurazione dello spettro subiscono una compensazione durante il calcolo delle coordinate tricromatiche mentre quelli dovuti ai differenti valori delle funzioni colorimetriche che pesano i punti di misura nelle equazioni (2), restano molto contenuti. Con strumenti di grande banda passante l'errore si accentua e può diventare intollerabile.

La misurazione del profilo della banda passante di uno spettrofotometro è, a tutti gli effetti, un controllo della geometria ottica dello strumento. Infatti, se il profilo misurato di una riga differisce da un trapezio o da un triangolo isosceli, dovremo aspettarci problemi dovuti o alla disuniforme illuminazione della fenditura o a disallineamenti ottici dello strumento. Tecnicamente, la misurazione del profilo di una riga per determinati strumenti, può essere difficile sia a causa dei vincoli meccanici con cui ci si trova ad operare sia perché lo strumento può fornire pochi punti di misurazione. Per una buona identificazione della forma di una riga sono richiesti almeno cinque punti di misura. Purtroppo molti spettrometri portatili non forniscono i dati grezzi della misurazione così il numero dei punti di misura della riga possono essere insufficienti per poterne identificare il profilo.

Dal punto di vista pratico è molto importante che la banda passante $\Delta\lambda$ dello strumento sia sensibilmente indipendente dalla lunghezza d'onda. I reticoli piani di diffrazione usati negli spettrofotometri godono di questa proprietà che consente sia una misurazione accurata della radianza spettrale sia una notevole semplificazione del calcolo delle coordinate tricromatiche. Infatti, le equazioni (2), ci dicono che, se così non fosse, bisognerebbe conoscere la banda passante dello strumento per tutte le lunghezza d'onda dei punti misurati. La dipendenza della banda passante dello strumento dalla lunghezza d'onda è quindi importante ed è bene tenerla sotto controllo.

Come abbiamo detto, per misurare il profilo della banda passante di uno spettrometro, si impiegano le righe isolate degli spettri di emissione delle lampade utilizzate per la taratura della scala spettrale, pertanto gli aspetti sperimentali di questa misurazione sono quelli descritti nel paragrafo 4. Mostriamo ora in fig.7 e fig.8 due esempi di profilo di riga ottenuti rispettivamente con un laser a HeNe e con la riga a 436 nm di una lampada a vapori di mercurio. Facciamo notare che i profili delle righe sono determinati da un elevato numero di punti e quindi sono perfettamente identificati.

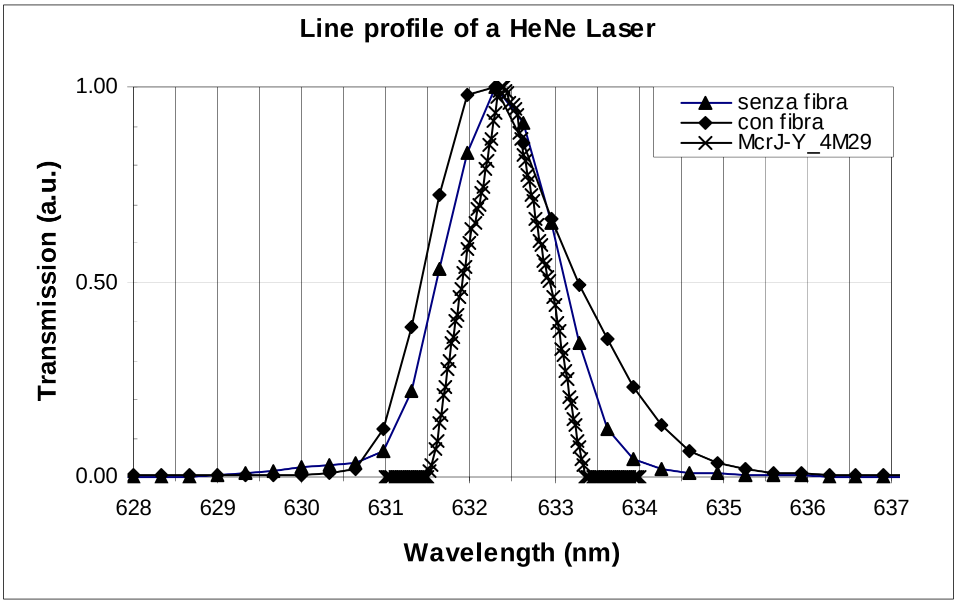


Fig. 7 - Profilo della riga di un laser a HeNe a 632,8 nm misurato con uno spettrometro: ▲ senza fibra ottica e ♦ con fibra ottica. × misurazione con un monocromatore a scansione

Gli spettri riportati nelle figure sono i profili misurati delle righe ottenuti o con illuminazione diretta dell'ingresso dello spettrometro o convogliando la luce all'ingresso dello spettrometro tramite una lente di collimazione accoppiata ad una fibra ottica esterna. In entrambi i casi il profilo è simile a un triangolo isoscele ma si può notare che, quando si usano la lente di collimazione e la fibra ottica esterna, il profilo della riga viene distorto, anche se in modo non grave, a riprova che la loro presenza porta ad un'illuminazione leggermente disuniforme della fenditura d'ingresso dello spettrometro probabilmente causata da un leggero disallineamento del sistema lente-fibra ottica. Poiché i profili delle righe mostrate nella fig.7 e nella fig.8 assomigliano a gaussiane, precisiamo che il profilo a triangolo isoscele è tipico dei monocromatori a scansione con reticolo piano[3,5].

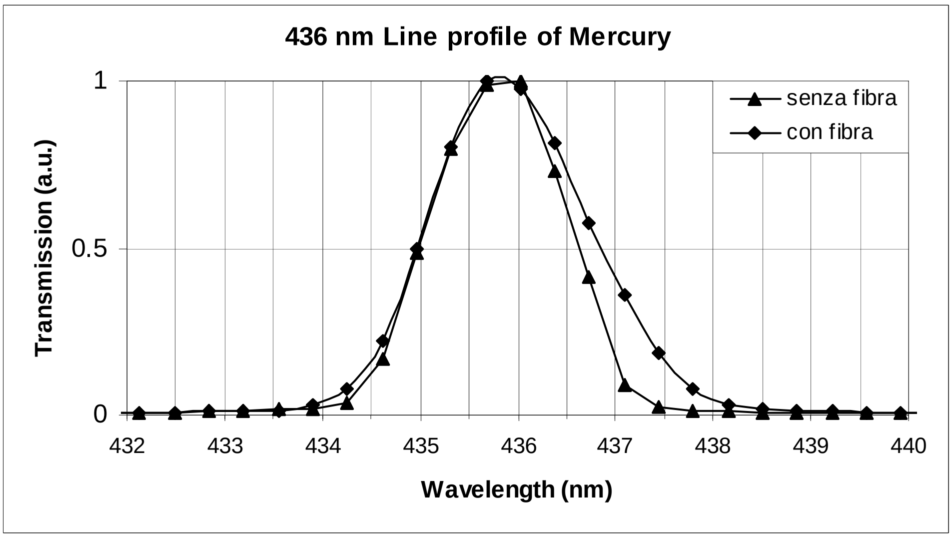


Fig. 8 - Profilo misurato della riga di emissione del mercurio a 436 nm: ▲ senza fibra ottica, ♦ con fibra ottica

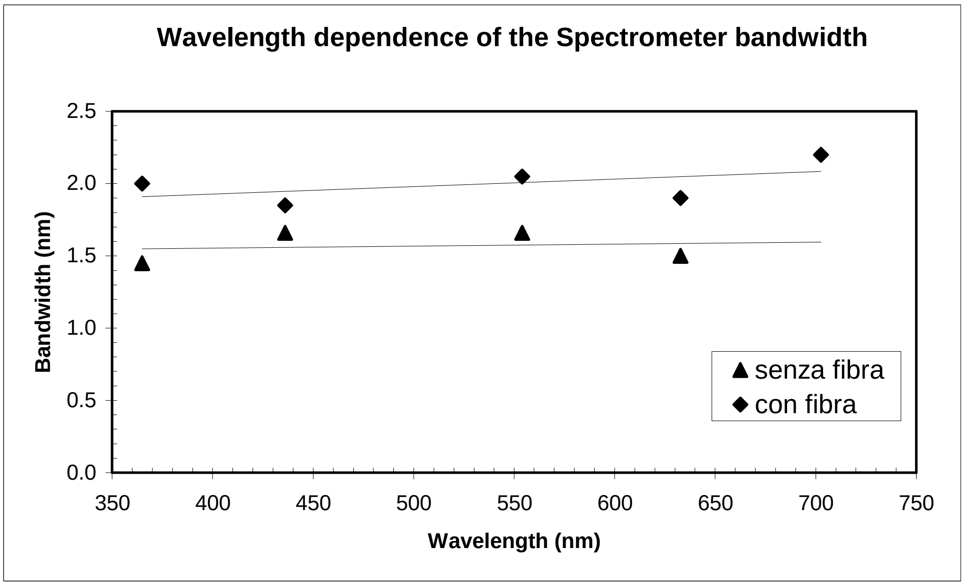


Fig. 9 - Dipendenza della banda passante dello spettrometro in funzione della lunghezza d'onda: ▲ senza fibra ottica, ♦ con fibra ottica

Negli spettrometri, la forma triangolare della riga tende a diventare gaussiana per il concorso di cause diverse tra le quali è importante il fatto che il reticolo è generalmente curvo[5] e svolge anche la funzione di specchio di collimazione. Nella fig.7 è stato riportato, a scopo di confronto, il profilo della riga di un laser a HeNe misurato con uno strumento a scansione.
Mostriamo infine in fig.9 la dipendenza della banda passante dalla lunghezza d'onda dello spettrofotometro ricavata dai profili delle diverse righe misurate. In essa si può osservare che la banda passante dello spettrometro è costante e pari a 1.5 nm quando non si usano la lente di collimazione e la fibra di trasporto della luce mentre cresce a circa 2 nm con una leggera dipendenza dalla lunghezza d'onda quando si usano la lente di collimazione e la fibra esterna.
Ai fini pratici si potrà assumere che, in entrambi i casi, la banda passante sia indipendente dalla lunghezza d'onda dello spettrometro con notevole semplificazione del calcolo delle coordinate tricromatiche. Comunque, nel caso di misurazioni di alta accuratezza occorrerà o correggere le distorsioni introdotte dal sistema ottico lente più fibra o entrare con la luce direttamente nello strumento.

6. La luce diretta (*stray light*)

Quando si esegue la misurazione dello spettro di una sorgente di luce, è sempre presente un segnale di fondo esteso su tutto l'intervallo spettrale della misurazione. Questo segnale di fondo è causato da tre contributi fondamentali: il segnale di buio (*dark signal*), la luce della sorgente di cui si misura lo spettro diffusa all'interno dello strumento (*internal stay light*) e la luce dispersa nel laboratorio che entra in qualche modo nello strumento (*external stray light*). Gli ultimi due contributi sono riassunti con il nome generico di luce diretta o "*stray light*".
Il segnale di buio è quello che si misura se si impedisce alla luce di entrare nello strumento. Se si è certi che la luce possa entrare nello strumento solo attraverso la sua fenditura d'ingresso, il segnale di buio sarà quello che si misura dopo aver oscurato la fenditura con un otturatore. Il segnale di buio è presente perché i fotorivelatori forniscono sempre un segnale dipendente dalla temperatura. Nel caso delle matrici lineari di fotorivelatori al silicio utilizzate negli spettrometri operanti nel visibile, il segnale di buio è determinato dalla formazione di copie elettrone-buca promosse per via termica a causa della piccola gap energetica del silicio. Questo segnale, se si prescinde dalla disuniformità della risposta dei singoli fotorivelatori, è costante e si può sottrarre abbastanza agevolmente dallo spettro misurato. Qualche strumento prevede la sottrazione dinamica di questo segnale.
La luce diretta interna è dovuta alla diffusione della luce di cui bisogna misurare lo spettro ed è causata sia delle imperfezioni delle parti ottiche interne dello strumento sia dalla scorretta geometria ottica con cui la luce viene immessa nello strumento. Essa può essere ridotta ma non può essere eliminata. La sua misurazione è molto problematica perché il suo contributo deve essere valutato contestualmente alla misurazione dello spettro. Sono stati elaborati vari metodi di valutazione di questa luce di fondo[5] ma i risultati che si ottengono sono di scarsa soddisfazione. Con

sorgenti di luce a larga banda, si procede generalmente nel modo seguente: si consente, mediante l'uso di filtri a sbarramento, che solo una parte dello spettro della luce da misurare possa entrare nello strumento e si valuta poi l'intensità dei segnali nella regione dello spettro soppresso dai filtri. Un altro metodo è quello di usare la riga di un laser e misurare il segnale lontano dalla riga. Questi metodi consentono di avere un'idea approssimativa del contributo di questa luce agli spettri misurati e certamente non permettono una soddisfacente correzione degli spettri.

La luce diretta esterna è dovuta alla luce che si trova nell'ambiente di misura, generalmente un laboratorio. Questa luce è sempre presente anche in un laboratorio ben schermato perché è causata da sorgenti di luce interne al laboratorio quali lampade di illuminazione, la sorgente utilizzata per la misurazione, spie e display vari. Normalmente è difficile e costa fatica schermare questa luce. Solo nei moderni spettrometri a fibre ottiche predisposti per eseguire specifiche misurazioni, è possibile schermatura efficacemente. Nei laboratori di misurazione dove gli strumenti sono in qualche misura aperti, il contributo di questa luce al segnale di fondo è influenzato persino dalla posizione dell'operatore. Il segnale di fondo causato dalla luce diretta esterna può essere significativo. La sua corretta misurazione è problematica perché da una parte occorre evitare che la luce della sorgente da misurare entri nello strumento e dall'altra non bisogna alterare la distribuzione della luce ambientale. Si potrebbe pensare di spegnere la sorgente di luce utilizzata per le misurazioni ma, così facendo, si eliminerebbe il contributo di questa lampada alla luce dell'ambiente che è spesso significativo. Questo metodo si può applicare con strumenti dedicati all'esecuzione di specifiche misurazioni di trasmittanza o di riflettanza durante le quali la luce ambiente non potrà entrare nello strumento. La misurazione della luce diretta esterna, può essere eseguito in tre passi. Il primo consiste nella misurazione del segnale di buio (*dark signal*) come spiegato in precedenza, il secondo consiste nella misurazione del segnale quando il fascio della sorgente di luce utilizzata dallo strumento è stato interrotto con un piccolo otturatore in modo tale da alterare quanto meno possibile la luce diffusa nell'ambiente (*background*), il terzo consiste nella sottrazione dei due segnali. Il risultato così ottenuto è quello della luce diretta esterna.

La presenza di un segnale di fondo nella misurazione della radianza spettrale di una sorgente, determinerà un errore nel calcolo delle coordinate tricromatiche il cui peso dipenderà dalle circostanze della misurazione e potrà diventare importante in casi particolari. Se si prescinde da casi specifici, l'errore introdotto consisterà principalmente in una desaturazione del colore. Il segnale di fondo deve dunque essere considerato con attenzione nelle misurazioni colorimetriche e, in ogni caso, dovrà essere sottratto agli spettri misurati prima di eseguire il calcolo delle coordinate tricromatiche. Strumenti di classe medio alta, richiedono una preventiva misurazione del segnale di fondo che verrà oppotunamente sottratto dagli spettri durante l'elaborazione computerizzata del colore. Dobbiamo qui precisare che nella letteratura specifica il segnale di fondo viene in genere chiamato indifferentemente

dark signal o *background signal*. In realtà abbiamo visto che il *background signal* è la somma del segnale di buio con quello della luce diretta esterna che si misura come descritto nel capoverso precedente mentre il *dark signal* è invece il segnale di buio di cui abbiamo parlato all'inizio del paragrafo. Abbiamo detto che la correzione della luce diretta interna è molto problematica e, per quanto a nostra conoscenza, non conosciamo casi nei quali sia eseguita questa correzione.

7. La risposta spettrale (*spectral responsivity*)

La misurazione del colore non sempre richiede la conoscenza della risposta spettrale dello strumento. Quando la misurazione del colore di un oggetto avviene attraverso la misurazione della sua riflettanza o della sua trasmittanza spettrali, la conoscenza della risposta spettrale dello strumento non è necessaria. Infatti, queste misurazioni sono eseguite per confronto con la riflettanza o la trasmittanza spettrale di standard certificati e sono quindi determinate dal rapporto di due misurazioni eseguite con lo stesso strumento. Se consideriamo la misurazione della riflettanza di un oggetto, il risultato che si ottiene e identico a quello dell'equazione (4) cioè:

$$R_O(\lambda) = R_C(\lambda)\frac{S_\lambda^O}{S_\lambda^C} \tag{5}$$

dove $R_O(\lambda)$ e $R_C(\lambda)$ sono rispettivamente i fattori di riflessione spettrali dell'oggetto e dello standard campione mentre S_λ^O e S_λ^C sono rispettivamente gli spettri, misurati nelle stesse condizioni sperimentali, della luce riflessa dall'oggetto e dallo standard campione. Come si vede il risultato non dipende dalla risposta spettrale dello strumento $R_S(\lambda)$. Il calcolo del colore dell'oggetto nota la sua riflettanza o la sua trasmittanza spettrale si effettua dopo averne calcolato la radianza spettrale relativa $L_e^O(\lambda)$ a partire, per ragioni di confronto, da quella $L_e^{CIE}(\lambda)$ di una delle sorgenti di luce standard (A, C, D65, ecc.) tabulate dalla CIE vale a dire:

$$L_e^O(\lambda) = R_O(\lambda) L_e^{CIE}(\lambda)\,. \tag{6}$$

Quando si tratta invece si misurare il colore di una sorgente luminosa come una lampada o un LED o un materiale luminescente, è necessario misurare la loro radianza spettrale assoluta. Per ottenere questo risultato non si può prescindere dalla conoscenza della risposta spettrale assoluta $R_S(\lambda)$ dello strumento. Essa si

può ottenere eseguendo la misurazione dello spettro di una sorgente standard di irradianza spettrale cioè di una lampada la cui irradianza spettrale è certificata da un laboratorio accreditato. Ovviamente la risposta spettrale deve essere possibilmente misurata nelle stesse condizioni sperimentali che saranno successivamente utilizzate per la misurazione della radianza della sorgente incognita. Questo non è sempre possibile. Gli standard di irradianza sono lampade reali e per poterle considerare puntiformi non possono essere utilizzate a distanze inferiori ad un determinato limite, inoltre la loro irradianza è spesso troppo elevata per poterle utilizzare alla distanza prevista dal certificato di taratura.
La misurazione dello spettro della lampada standard è un'operazione semplice anche se, per ottenere un risultato corretto, sarà necessario preparare attentamente la misurazione in modo da rispettare le condizioni di impiego previste dalla sua taratura. Sarà anche necessario misurare più volte lo spettro per ridurre l'incertezza della risposta spettrale, che sarà calcolata come valore medio tra le curve calcolate con gli spettri misurati.
Il calcolo della risposta spettrale assoluta dello strumento si ottiene dividendo l'irradianza spettrale della lampada standard, ricalcolata sulla base delle condizioni geometriche di effettivo utilizzo, per lo spettro misurato. Si otterrà così:

$$R_S(\lambda) = \frac{E^C_{e,\lambda}}{S^M_{e,\lambda}} \tag{7}$$

dove $E^C_{e,\lambda}$ è l'irradianza spettrale certificata della lampada standard ricalcolata in base alle condizioni geometriche di utilizzo ed $S^M_{e,\lambda}$ è lo spettro della stessa lampada standard misurato dallo strumento. L'unità di misura della risposta spettrale assoluta sarà un'irradianza per unità di segnale misurato cioè W/(m^2 nm counts). Naturalmente, quando si misurerà l'irradianza di una sorgente incognita, bisognerà che lo strumento funzioni con gli stessi parametri di misurazione utilizzati al momento della sua taratura cioè, stessa area della fenditura, stesso tempo di esposizione e stessa banda passante. La misurazione dell'irradianza spettrale di una sorgente sconosciuta si ottiene moltiplicando lo spettro misurato della sorgente incognita per la risposta spettrale dello strumento cioè:

$$E_{e,\lambda} = R_S(\lambda) S^M_\lambda \tag{8}$$

dove $E_{e,\lambda}$ è l'irradianza della sorgente sconosciuta e S^M_λ è il suo spettro misurato dallo strumento. Naturalmente, sarà opportuno che la geometria ottica utilizzata per la misurazione dello spettro non sia molto diversa da quella usata per la taratura della risposta spettrale dello strumento perché dobbiamo essere certi che la risposta spettrale non abbia subito cambiamenti significativi. Il passaggio dall'irradianza

spettrale alla radianza spettrale richiede un fattore di conversione che si calcola a partire dalle condizioni geometriche in cui opera la sorgente incognita.

Note e bibliografia

[1] Pubblication CIE n. 15.2 *Colourimetry* 2nd edition. Central Bureau, A-1033 Vienna, P.O.Box 169, Austria (1986);

[2] Le sorgenti di luce sono caratterizzate dalle grandezze radiometriche:

Radianza spettrale $L_{e,\lambda}$ definita come potenza della luce emessa per unità di angolo solido, per unità di area emittente perpendicolare alla direzione di emissione e per intervallo unitario di lunghezze d'onda. In genere si misura in W/m^2 sr nm;

Irradianza spettrale $E_{e,\lambda}$ definita come potenza emessa da una sorgente di luce puntiforme che cade su di un'area unitaria posta ad una determinata distanza *r* dalla sorgente per intervallo unitario di lunghezze d'onda e si misura in W/m^2 nm;

Intensità radiante spettrale $I_{e,\lambda}$ definita come la potenza emessa da una sorgente di luce puntiforme per unità di angolo solido e per intervallo unitario di lunghezze d'onda e si misura in W/sr nm;

Nelle misurazioni spettrofotometriche la geometria ottica è in genere tale che le sorgenti di luce possano considerarsi puntiformi pertanto gli spettri misurati sono proporzionali a una qualsiasi delle grandezze radianti che si potranno da essi ottenere mediante un fattore di conversione dipendente dalla geometria ottica. Il rapporto fra due spettri misurati in uguali condizioni sperimentali coinciderà con i rapporti di due qualsiasi grandezze radiometriche omogenee quindi si potrà parlare di rapporto fra spettri o fra due qualsiasi grandezze radiometriche senza creare confusione.

[3] F.Fermi, R.Fava: "Colourimetric measurements performed on CRT phosphors" *Rivista della Staz. Sper. Del Vetro* **1**, 53 (2000);

[4] J.F.Verrill, P.C.Knee, J.O'Halloran: "A study of the uniformity and thermochromism of surface colour standard", *Quandrennial CIE Proceedings*, India 1995;

[5] G.R.Hopkinson, T.M.Goodman and S.R.Prince: "*A guide to the use and calibration of detector array equipment*" Siraelectro-optics, NPL 2000

Taratura, manutenzione e accordo inter-strumentale degli spettrofotometri industriali Minolta

RAFFAELLA BISCONTI
MINOLTA ITALIA SPA
Via Stephenson, 37 – 20157 Milano, Tel. 02-39011200, Fax. 02-39011223
raffaella_bisconti@minoltaeurope.com

1. Introduzione

Anche nel campo della strumentazione per la misurazione del colore, MINOLTA è sensibile alle problematiche che le Aziende devono affrontare durante i processi di certificazione dei propri Sistemi Qualità, nonché alle esigenze dettate dai sempre più intensi ritmi produttivi.
Già da un paio d'anni MINOLTA ITALIA ha deciso di proporre ai suoi Clienti un servizio personalizzato di Assistenza Tecnica che prevede - tra l'altro - la taratura della strumentazione per la misurazione del colore e dei materiali di riferimento (piastrelle bianche di calibrazione).
A questo scopo, MINOLTA ha attrezzato, presso la sua sede di Milano, un laboratorio di assistenza tecnica tracciabile, attraverso standard di colore secondari, al proprio Laboratorio Accreditato giapponese JCSS no. 0026. A parità di geometria, scala fotometrica, range spettrale e condizioni di misurazione, la taratura degli strumenti rappresenta il requisito fondamentale per l'ottimizzazione dell'accordo inter-strumentale. MINOLTA è tra i pochi produttori di strumenti per la misurazione del colore a dichiarare questo valore, tra le specifiche strumentali dei suoi più recenti strumenti.

2. Taratura, Manutenzione e Calibrazione

Il termine taratura deriva dalla traduzione del termine inglese *calibration*; è proprio a causa di questa traduzione che solitamente si è ingannati mal interpretando il significato dell'operazione di taratura. Infatti, la taratura (così come si deduce dalla norma UNI EN 30012/1 - ISO 10012/1) o meglio la *"verifica di taratura"* è un'operazione puramente metrologica che consiste nella valutazione dell'incertezza di misura, cioè dell'entità dello scostamento tra il valore misurato da uno strumento e quello certificato di uno standard di riferimento. Questa operazione permette di valutare l'accuratezza di misura di uno strumento e di rendere in questo modo le sue misurazioni riconducibili al Sistema Metrologico Internazionale. Effettuare la taratura di uno strumento per la misurazione del colore significa, quindi, effettuare periodicamente la lettura di standard certificati (bianchi e/o colorati) valutando l'accettabilità o meno degli scostamenti riscontrati sulla base delle proprie esigenze.

Per manutenzione (o messa a punto: dall'inglese *adjustment*) invece, si intendono tutti quegli interventi di assistenza tecnica effettuati sulla strumentazione di misura *"con il cacciavite"* per risolvere eventuali anomalie di funzionamento. Un tipico intervento di assistenza tecnica di questo tipo può prevedere il riallineamento delle componenti ottiche presenti nello strumento. E' chiaro che meno componenti vi sono da allineare, più semplice, diretta e rapida sarà quest'operazione che presumibilmente darà anche risultati migliori.
Proprio da questo concetto nasce l'esigenza di progettare e realizzare strumenti sempre più compatti e con il numero minimo di componenti ottici (es. a singolo monocromatore).
La calibrazione infine, è quella procedura effettuata direttamente dall'utilizzatore ogni qualvolta riaccende il proprio strumento, che consiste nell'azzeramento dei valori dello strumento generalmente rispetto ad una piastrella bianca di riferimento certificata. La piastrella dunque in questo processo agisce da vero e proprio "calibro" per lo strumento, ecco perché è necessario che essa stessa venga sottoposta periodicamente a taratura, tipicamente almeno una volta l'anno per buona pratica di laboratorio.

3. Sistema di Tracciabilità Minolta

Cosa significa Tracciabilità?
Si definisce Tracciabilità il processo che mette in relazione uno strumento di misura o uno standard di riferimento al Sistema Metrologico Nazionale o Internazionale attraverso l'operazione metrologica di taratura rispetto ad uno standard di riferimento di ordine superiore.

In Giappone, come nel resto delle nazioni, vengono sviluppati standard nazionali ed in particolare, quelli primari, sono depositati presso le diverse divisioni dell'Agenzia per la Scienza e Tecnologia Industriale (AIST) del Ministero del Commercio e dell'Industria Internazionale (MITI).
La divisione dell'AIST coinvolta per gli standard relativi agli strumenti per la misurazione della luce (termocolorimetri) e del colore (colorimetri e spettrofotometri) è il Laboratorio Elettrotecnico (ETL). Questa divisione dell'AIST, tuttavia, non opera la così detta "disseminazione" degli fisici ad aziende ed organizzazioni.
Gli standard fisici, che soddisfano ai requisiti definiti dall'AIST, vengono poi prodotti, certificati e distribuiti in Giappone da Istituti Metrologici Primari pubblici come il Japan Electric Meters Inspection Corporation (JEMIC) e da Laboratori Accreditati dal Japanese Calibration Service System (JCSS) che rappresenta dunque l'equivalente del nostro Servizio Italiano di Taratura (SIT).
I Laboratori accreditati in Giappone sono dunque riconosciuti dal governo nazionale (AIST o MITI) e talvolta grandi aziende produttrici di strumentazione di misura ad elevato contenuto tecnologico, come MINOLTA, possiedono esse stesse un Laboratorio Accreditato.

Laboratori di questo tipo possono rilasciare certificati di taratura degli strumenti e dei materiali di riferimento (paradossalmente anche a prodotti della concorrenza) marchiati con JCSS. Questo marchio assicura la tracciabilità del certificato agli standard nazionali giapponesi.
Il Laboratorio metrologico di MINOLTA in Giappone si è accreditato come laboratorio no. 0026 per misurazioni di luce, colore e temperatura.

In genere gli standard nazionali (simili tra loro) sono correlabili da accordi internazionali.



Fig. 1 – Sistema Metrologico Internazionale e Nazionale (confronto Giappone-Italia).

Questi standard (tavolette bianche e/o colorate) per le misurazioni di colore sono detenuti a livello nazionale da Istituti Primari come il "National Institute of

Standards and Technology" (NIST) negli Stati Uniti, il "National Physical Laboratory" (NPL) in Inghilterra (unico a certificare gli standard colorati), il "Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) in Germania e di recente anche l'Istituto National de Metrologie (INM) in Francia.
In Italia è il Sistema Nazionale di Taratura (SNT) che attraverso Istituti Primari di competenza (per il colore ad es. l'Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris") fornisce standard tarati.

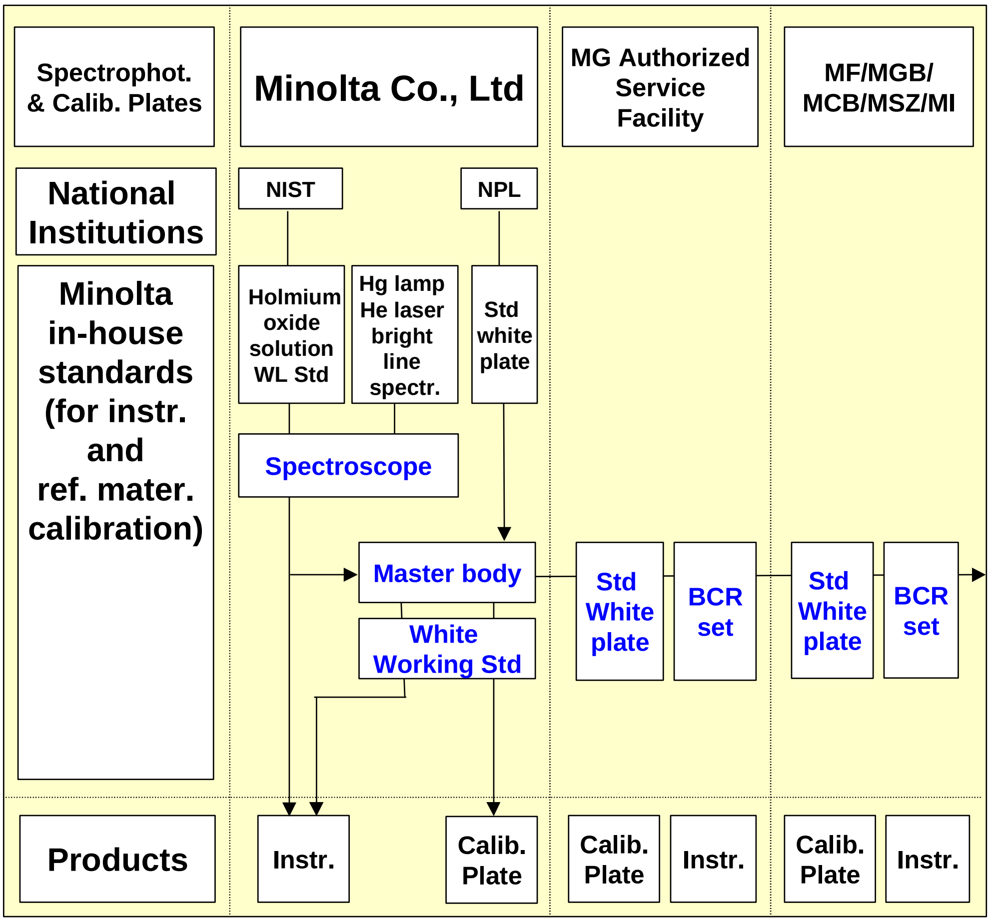


Fig. 2 - Sistema di Tracciabilità per Spettrofotometri Industriali MINOLTA Serie CM.

Al fine di assicurare l'accuratezza dei propri strumenti di misura, MINOLTA ha stabilito un proprio Sistema di Tracciabilità che lega tutti i laboratori "secondari" autorizzati MINOLTA (Service facilities) al proprio Laboratorio giapponese accreditato JCSS nel quale sono depositati i propri Standard Industriali Primari.

Uno schema del processo che illustra come MINOLTA si sia resa tracciabile al Sistema Metrologico Internazionale viene riportato nelle figg.1e 2.

4. Accordo Inter-strumentale

Tra le specifiche degli spettrofotometri di più recente progettazione e produzione, MINOLTA dichiara anche il valore dell'accordo inter-strumentale.
Nel proprio laboratorio di riferimento giapponese, MINOLTA mantiene sotto costante controllo alcuni strumenti di riferimento (un "master body" per ogni geometria di misura), rispetto ai quali viene valutato l'accordo inter-strumentale di tutta la propria produzione.
Secondo i criteri di accettazione del laboratorio MINOLTA, un accordo inter-strumentale tra due strumenti identici *dovrebbe* essere circa di un ordine di grandezza inferiore alla soglia media di discriminazione di una differenza di colore (in termini CIELAB) percepita dall'occhio umano.
Due strumenti dello stesso modello (entrambi opportunamente tarati) e con pari caratteristiche geometriche, radiometriche e spettrali non dovrebbero pertanto presentare differenze sistematiche significative tra i loro risultati di misurazione. Questo obiettivo può essere raggiunto da un produttore sostanzialmente curando due aspetti:

- rendendo gli strumenti più compatti e robusti, principalmente minimizzando i componenti ottici oltre che ottimizzando i componenti stessi;
- applicando *algoritmi di correzione spettrale* [1], per ottenere una migliore corrispondenza in lunghezza d'onda.

Il primo aspetto è stato ottimizzato nei più recenti strumenti MINOLTA con l'adozione della tecnologia brevettata MIOS grazie alla quale gli strumenti risultano essere molto più compatti, con meno parti meccaniche in movimento (es. senza trappola di luce e senza filtri UV meccanici) e con unico monocromatore (reticolo olografico piatto) che garantisce una miglior linearizzazione dell'ottica strumentale. Inoltre, nei propri portatili MINOLTA, ad ulteriore garanzia di compattezza, fa uso di uno spettrometro realizzato in un solo corpo, originale e perciò brevettato [2], che consiste in una serie di filtri interferenziali tarati (uno per ogni λ rilevata ogni 10nm), posizionati in corrispondenza allo specifico elemento dell'array preposto alla rivelazione di quella particolare lunghezza d'onda.

Ciascun elemento di un sensore spettrale (array di fotodiodi) è sensibile anche in una regione abbastanza lontana dalla sua lunghezza d'onda centrale, data la presenza di una coda nella sua curva di sensibilità spettrale (vedi fig. 3). Sebbene il livello di sensibilità spettrale in questa regione sia molto basso rispetto al centro della curva, questo contributo è strutturalmente inevitabile e comporta un'incertezza nell'assegnazione ad un elemento dell'array della sua lunghezza

d’onda di rivelazione reale, influendo così sulla taratura in lunghezza d’onda dello strumento.
Questa incertezza di taratura in lunghezza d’onda può essere notevolmente ridotta (sebbene sia difficile eliminarla completamente) come esplicitamente indicato da una normativa dell’“American Society for Testing and Materials” (ASTM) [3], introducendo opportuni *“Algoritmi di Correzione Spettrale”*.

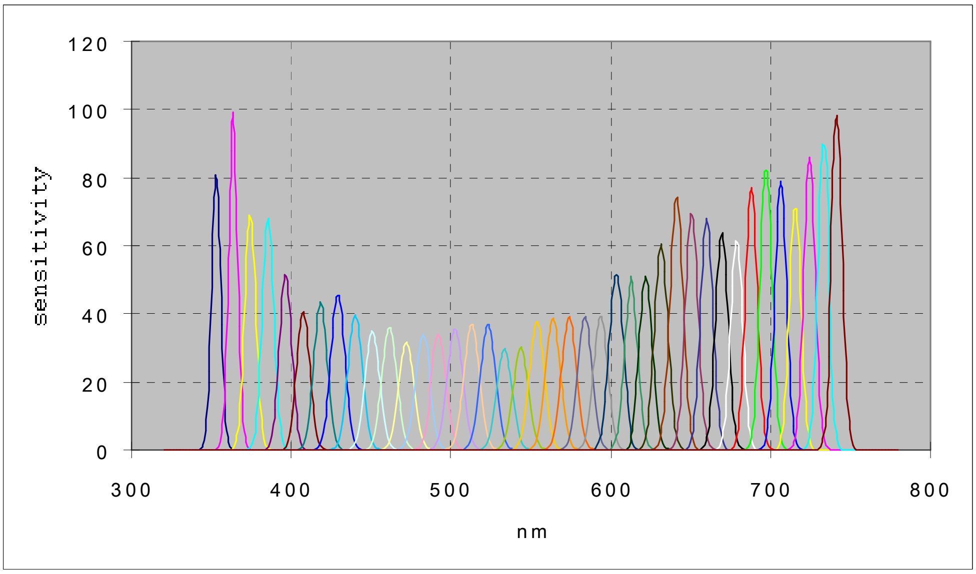


Fig. 3 – Distribuzione reale della sensitività spettrale degli elementi di un sensore.

Le performance strumentali ottenute da Minolta mediante l’applicazione di queste tecniche sono riassunte in termini di accordo interstrumentale ed accordo inter-modello in Tabella 1.

Tab. 1 - Accordo interstrumentale e inter-modello tra i più recenti spettrofotometri Minolta

Accordo	**Strumento 1**	**Strumento 2**	ΔE^*_{ab} **(strumento 1-2)**
Inter-strumento	CM-3700	CM-3700	0.10
Inter-strumento	CM-3600	CM-3600	0.15
Inter-strumento	CM-2600	CM-2600	0.20
Inter-modello	CM-3700	CM-3600	0.18
Inter-modello	CM-3700	CM-2600	0.15
Inter-modello	CM-3600	CM-2600	0.18

Appendice A

Supponendo di avere un sensore spettrale con *N* elementi che misurano *N* diverse lunghezze d’onda e supponendo che il centro dell’*i*-esimo elemento corrisponda

all'i-esima lunghezza d'onda (es. 40, 360-740 step 10nm), i dati spettrali misurati si possono esprimere come segue:

$$O = \begin{bmatrix} O_1 \\ O_2 \\ . \\ . \\ . \\ O_N \end{bmatrix} = A \cdot P = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & ... & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... \\ a_{N1} & ... & ... & a_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ . \\ . \\ . \\ P_N \end{bmatrix}$$

dove

O è il vettore colonna dei dati spettrali misurati (incluso l'incertezza)

P è il vettore colonna della distribuzione spettrale reale della luce (vettore corretto *deconvoluto*)

A è la matrice della funzione strumentale che descrive il contributo del valore reale per ciascuna lunghezza d'onda su ciascun elemento; con a_{ij} che rappresenta il contributo dell'intensità reale alla j-esima lunghezza d'onda sull'i-esimo elemento.

Di conseguenza *P* si può definire come segue:

$$P = A^{-1} \cdot O$$

con A^{-1} matrice inversa di *A*.

Se la matrice A^{-1} è nota, è possibile da questa equazione ricavare la distribuzione spettrale reale.
Per ottenere la matrice *A*, MINOLTA opera sperimentalmente, effettuando su tutti i propri spettrofotometri, in fase di produzione, la taratura dei sensori mediante uno strumento a scansione che emette luce monocromatica in continuo tra 360 e 740 nm.
Tutte le volte in cui, per qualsiasi motivo, si interviene manualmente su uno strumento, questo deve essere sottoposto nuovamente all'operazione di verifica di taratura, sia su scala radiometrica, sia in lunghezza d'onda. Queste operazioni possono essere effettuate presso i laboratori autorizzati MINOLTA mediante

tavolette bianche e colorate certificate (standard secondari) e mediante un dispositivo “Wavelenght Calibration Box”, dotato di una serie di lampade standard a catodo cavo che emettono 10 righe spettrali ben definite nel range d’interesse, che permette di verificare (in modo abbastanza rapido) la taratura in lunghezza d’onda aggiornando anche la matrice della funzione strumentale.

Bibliografia

1 *“Spectral-reflectance-factor deconvolution and colorimetric calculations by local-power expansion”*, C. Oleari, Color Research and Application **25**, 176-185 (2000).

2 Brevetto Minolta: United States Patent no. 5,175,697, 29 Dic. 1992

3 ASTM E 308-96 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 6.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1996).

Progettazione e taratura di uno spettrofotometro multicanale di dimensioni ridotte adibito alla misura del fattore di riflessione spettrale con geometria d/8°: problematiche e principali soluzioni adottate

MICHELE ABELLI
COROB S.p.A., via dell'Agricoltura 3, 41038 S. Felice Sul Panaro (MO)
Michele.Abelli@corob.com

La progettazione di uno spettrofotometro multicanale che permette di misurare il fattore di riflessione spettrale non può prescindere da alcune delicate procedure e accorgimenti. Ci riferiremo in particolare ad alcune problematiche incontrate nella progettazione dello spettrofotometro ORACOLOR, concepito e prodotto dalla ditta Corob. Si tratta di uno strumento dalle dimensioni molto ridotte che lavora con geometria d/8° componente speculare inclusa (SPIN). È raccolta ed analizzata la radiazione riflessa dal campione in maniera diffusiva e speculare, attraverso l'ausilio di una sfera integratrice di 35mm di diametro; il sistema ottico di raccolta della luce è posto a 8° rispetto alla perpendicolare nel rispetto delle raccomandazioni CIE vigenti. È determinato il fattore di riflessione spettrale nell'intervallo 400-700nm, con l'ausilio di uno spettrografo dotato di reticolo olografico e di una batteria lineare di 256 fotodiodi al silicio. La sorgente luminosa usata è una lampada microalogena.

Riteniamo che le considerazioni fatte si possano estendere ad una vasta gamma di spettrofotometri esistenti attualmente in commercio preposti all'effettuazione di misure analoghe a quelle eseguite dallo spettrofotometro Corob.

Tratteremo di alcuni aspetti (ma non gli unici) che concorrono a determinare la qualità delle prestazioni di uno strumento del tipo sopra descritto.

1. Sfera integratrice

La progettazione della sfera integratrice deve avvenire nel rispetto delle raccomandazioni CIE [1] (Fig. 1.0 e 2.0), le quali prescrivono che il rapporto tra l'area dei fori e l'area della sfera senza i fori rimanga al di sotto del 10%. È altresì importante che il posizionamento della sorgente sia tale per cui la radiazione emessa non giunga direttamente sulla parte ottica che raccoglie la luce riflessa dal campione, ma incontri in prima battuta le pareti della sfera.

Il fascio raccolto dovrebbe formare con la perpendicolare il piano di appoggio campione un angolo non superiore a 10° (ORACOLOR 8°) come risulta nella raccomandazione CIE [1]. Inoltre l'angolo tra l'asse del fascio e ogni raggio dello stesso non dovrebbe superare i 5°.

In merito alla progettazione meccanica, si raccomanda di inserire una tolleranza sulla planarità del piano di appoggio campione di 0.01mm.

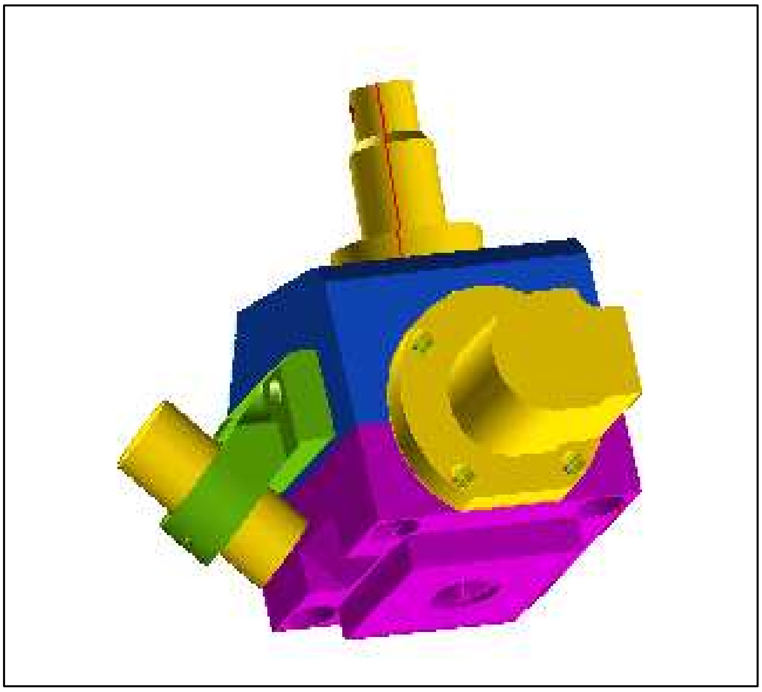


Fig. 1.0 - Sfera integratrice, con calotta porta lampada e gruppo ottico, dello spettrofotometro ORACOLOR.

2. Gruppo ottico

Di particolare importanza è la progettazione del sistema ottico di raccolta della luce riflessa dal campione (Fig. 2.0). Occorre, infatti, che sul foro di ingresso della fibra ottica adibita al trasporto della luce allo spettrografo si formi l'immagine del foro di lettura campione. Bisogna prevedere cioè un'ottica (una o più lenti ad esempio) che catturi solamente la radiazione riflessa in ultima battuta dal campione, evitando di raccogliere anche luce proveniente dalle pareti della sfera. Questa sorta di "occhio" deve "vedere" una porzione leggermente ridotta del foro di lettura. In caso contrario la luce raccolta risulterebbe superiore a quella reale riflessa dal campione introducendo errori sistematici.

Le pareti del gruppo ottico vanno annerite (ad esempio anodizzando nero l'alluminio) per evitare che la fibra catturi riflessioni spurie.

Il posizionamento dell'ottica di focalizzazione e della fibra dovrebbe avvenire con una precisione di 0.01mm.

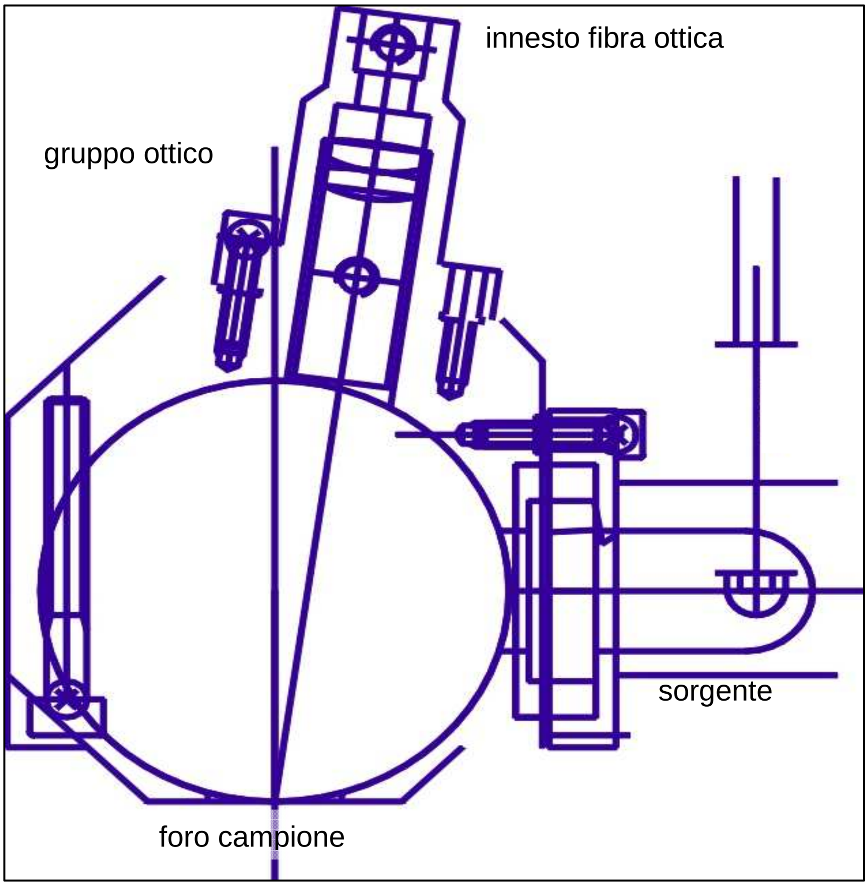


Fig. 2.0 - Vista in sezione della sfera integratrice, con calotta porta lampada e gruppo ottico dello spettrofotometro ORACOLOR.

3. Messa a fuoco della fibra ottica sullo spettrografo

Di fondamentale importanza è il posizionamento della fibra ottica sullo spettrografo. Condizione necessaria per una corretta dispersione della luce all'interno di uno spettrografo è che la fenditura di ingresso sia illuminata uniformemente. Il collocamento della fibra ottica davanti alla fenditura deve garantire questa condizione. Il controllo sulla messa a fuoco si può effettuare leggendo lo spettro di emissione di una lampada a vapori di mercurio e controllando che la forma delle righe di emissione sia simmetrica (Fig. 3.0). La simmetria di tali righe è indice del posizionamento ottimale della fibra ottica. Qualora questa non sia posta correttamente, le righe risultano deformate con una pancia accentuata verso destra in virtù delle aberrazioni introdotte nello

spettrografo. Sono stati misurati i fattori di riflessione di una serie completa di 13 piastrelle ceramiche certificate dall'NPL con uno spettrofotometro avente fibra ottica a fuoco sullo spettrografo e con lo stesso spettro avente però la fibra ottica fuori fuoco (la forma delle righe della lampada a vapori di Hg lo testimonia). Si sono poi confrontate le differenze di colore ΔE^* CIELAB D65, 10° tra le due misure per ciascuna piastrella nei due casi.

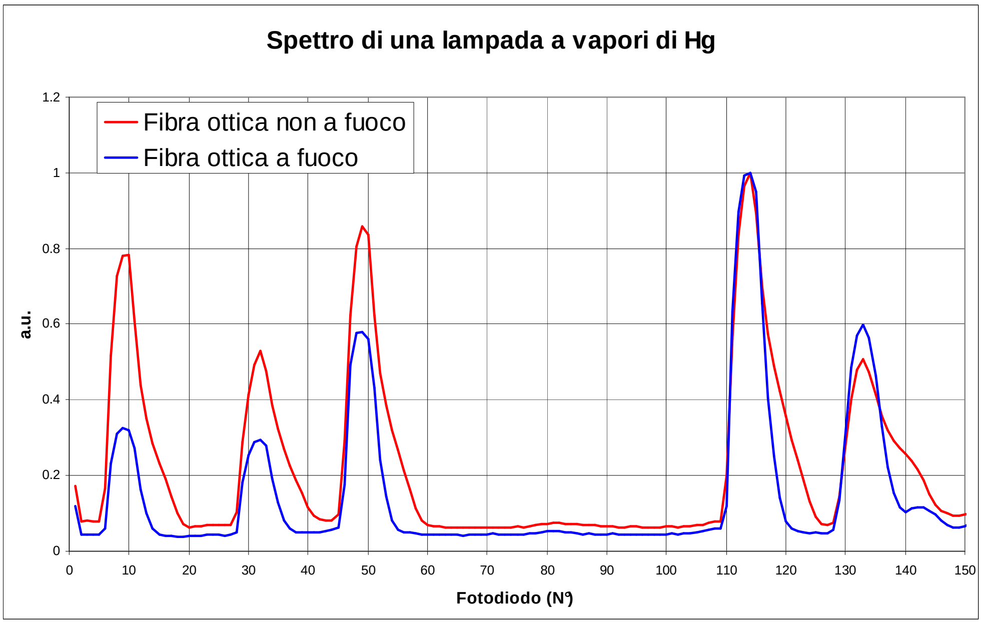


Fig. 3.0 - Spettro di una lampada a vapori di mercurio con fibra ottica a fuoco e fuori fuoco.

Come si evince dalla figura 3.1, una pessima messa a fuoco della fibra ottica sullo spettrografo provoca un peggioramento delle differenze di colore tra lo spettrofotometro e il valore di riferimento in maniera molto più accentuata per quei campioni aventi una fattore di riflessione estremamente variabile con la lunghezza d'onda (ad esempio rosso, giallo, verde, rosa, ciano) (Fig. 3.2). I colori con fattore di riflessione "piatto", tipicamente i grigi, sono meno affetti da questo problema.

La ragione della aumentata differenza di colore, a causa del cattivo posizionamento della fibra ottica, emerge confrontando l'andamento del fattore di riflessione, ad esempio del campione giallo, nei due casi. Ciò è quanto riportato nel grafico successivo.

La differenza di colore ΔE^* (CIELAB, D65, 10°) tra le due misure è di 0.7, un valore molto elevato.

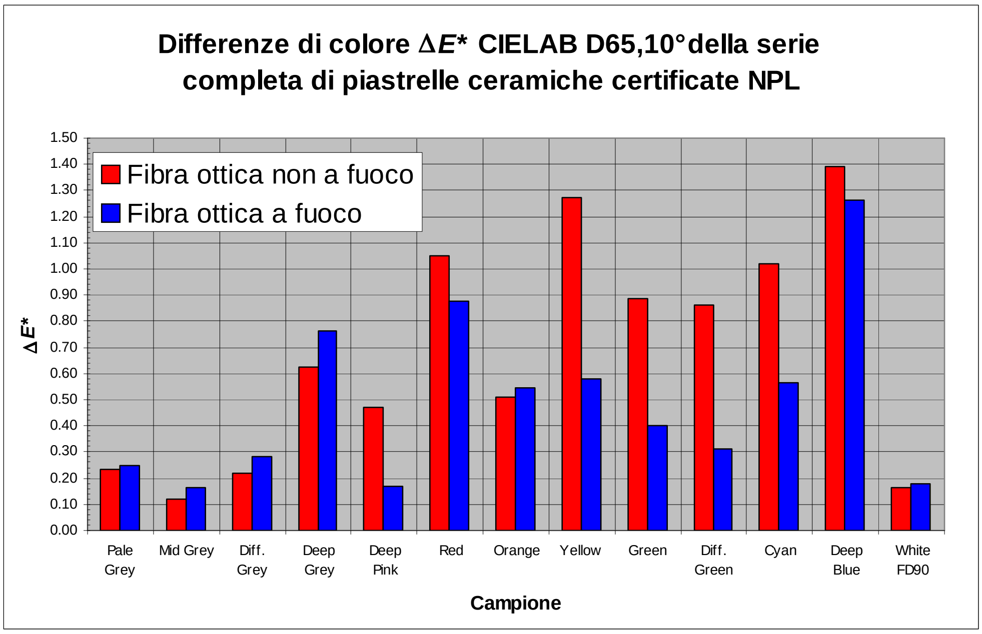


Fig. 3.1 - Differenze di colore ΔE* nello spazio CIELAB, illuminante D65, osservatore 10° tra lo spettrofotometro ORACOLOR e i valori certificati.

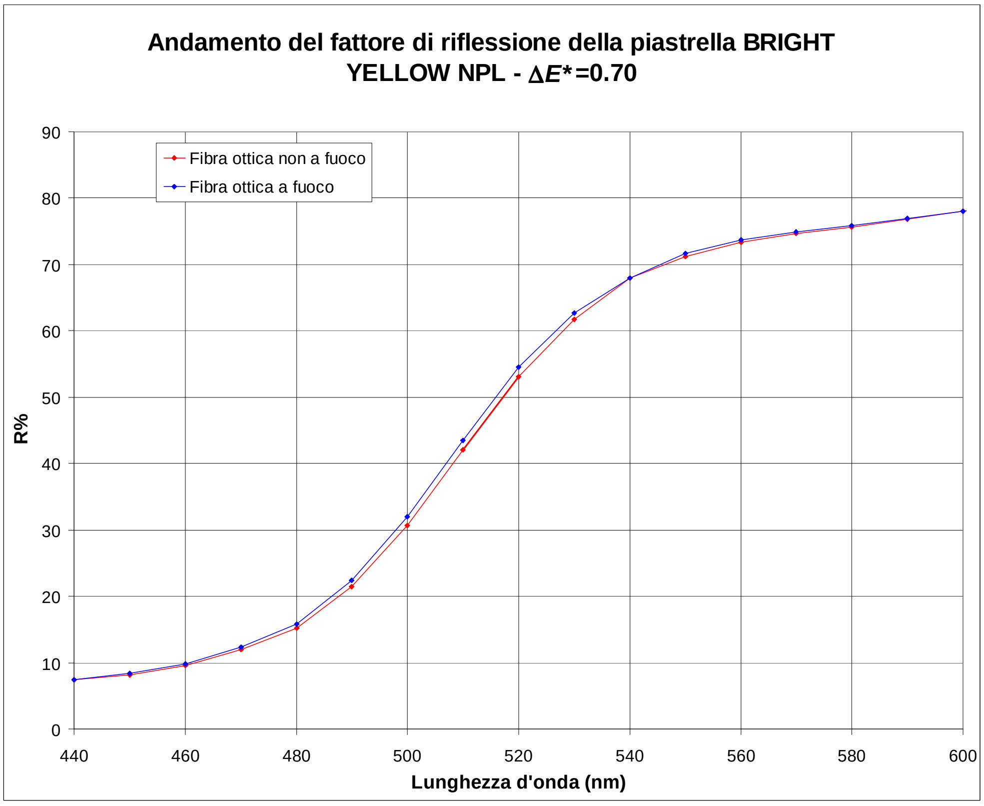


Fig. 3.2 - Andamento comparato del fattore di riflessione di un giallo nel caso di fibra ottica correttamente posizionata a fuoco e in caso contrario.

4. Taratura in lunghezza d'onda

La taratura in lunghezza d'onda di uno spettrofotometro è un procedimento che consente di associare a ciascun elemento della batteria di fotoelementi la reale lunghezza d'onda della radiazione incidente, in virtù della dispersione spettrale che avviene all'interno dello spettrografo.

Occorre utilizzare righe di emissione atomiche in numero sufficiente da avere una buona copertura dell'intervallo spettrale di interesse.

Il ricorso ad una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione e di un laser HeNe si rivela appropriato (Fig. 4.1). Si utilizzano in particolare 4 righe della lampada al mercurio (365.0nm, 404.7nm, 435.8nm, 546.0nm) la riga del laser HeNe (632.8nm) e il II ordine della prima riga della lampada a vapori di mercurio (730.0nm). In tal modo si ottiene una copertura dell'intervallo spettrale di interesse giudicata accettabile.

Per associare a ciascuna riga di emissione il corrispondente fotoelemento (N) si effettua una media pesata (formula del "baricentro") sui fotodiodi che intercettano luce appartenente alla riga di interesse. Si ha quindi:

$$N = \frac{\sum pS_p}{\sum S_p}$$

dove p è il numero del fotodiodo e S_P è il segnale corrispondente senza il fondo strumentale. La sommatoria è estesa ai fotodiodi che concorrono a formare il segnale di una riga di emissione.

Per associare a ciascun fotodiodo la corrispondente lunghezza d'onda si opera una interpolazione polinomiale sulle 6 coppie (fotodiodo, lunghezza d'onda).

Il grafico di figura 4.1 riporta le righe spettrali usate per la taratura dello spettrofotometro ORACOLOR.

Sono stati misurati i fattori di riflessione di una serie completa di 13 piastrelle ceramiche certificate dall'NPL con uno spettrofotometro che utilizza il file di taratura in lunghezza d'onda corretto e con lo stesso strumento avente tale file modificato. Si è operata una traslazione a sinistra sulle posizioni dei fotodiodi calcolate ed associate alle 6 righe di taratura di 0.5, di 1 e di 1.5. La tabella I riporta le posizioni ottenute nei vari casi considerati:

Tab. I

λ	centrate	shift sin. 0.5	shift sin. 1.0	shift sin. 1.5
365.0nm	9.2	8.7	8.2	7.7
404.6nm	31.5	31	30.5	30
435.8nm	48.8	48.3	47.8	47.3
546.0nm	113.6	113.1	112.6	112.1
730.0nm	230.6	230.1	229.6	229.1
632.8nm	167.2	166.7	166.2	165.7

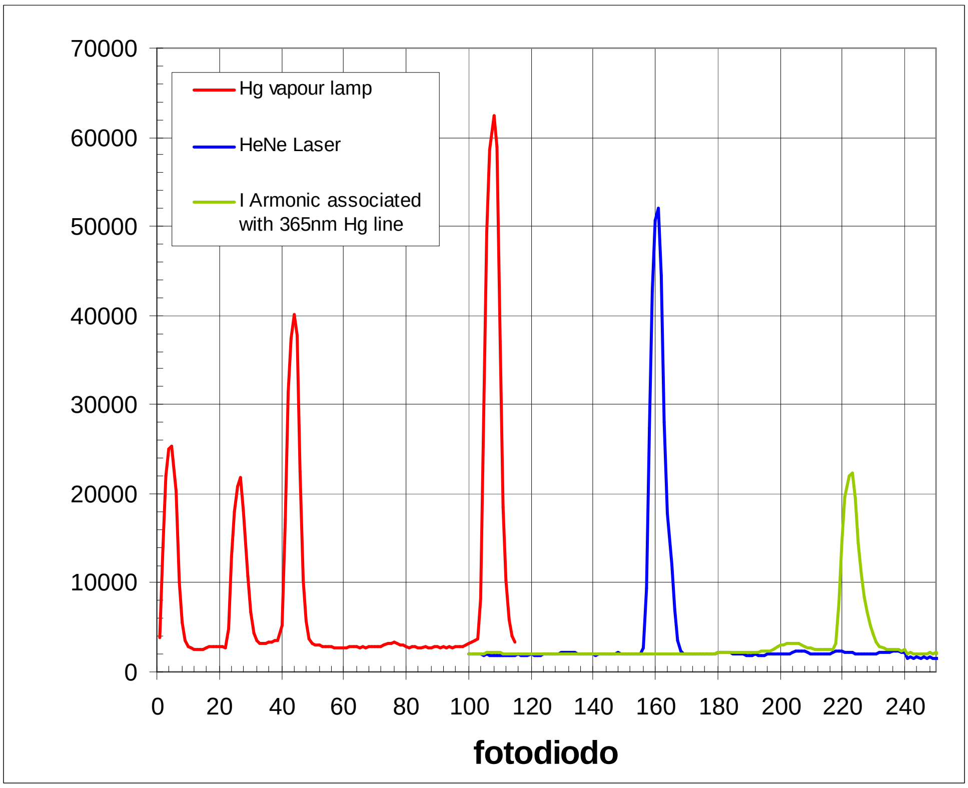


Fig. 4.1 - Righe spettrali usate per la taratura in lunghezza d'onda nello spettrofotometro ORACOLOR.

Successivamente si sono calcolati i file di taratura in lunghezza d'onda per ognuna di queste diverse situazioni. Si sono poi confrontate le differenze di colore Δ*E** CIELAB D65, 10° tra lo spettrofotometro ORACOLOR e i valori certificati, per ciascuna piastrella nei vari casi.

Differenze significative sono state ottenute con campioni "colorati" (ad esempio il rosa, il rosso, l'arancione, il giallo, il verde e il ciano).

In figura 4.2 è riportato un istogramma che, per ciascuno dei campioni sopracitati, confronta le differenze di colore tra la misura effettuata con ORACOLOR e il valore di certificazione ottenuto nei 4 casi proposti. Segue poi il grafico del fattore di riflessione del campione arancione nel caso di righe centrate e in quello di righe traslate a sinistra di 1.5 fotoelementi.

Dal grafico di figura 4.3 emerge come la conseguenza della traslazione delle righe di taratura sia una traslazione della curva del fattore di riflessione. La differenza di colore tra le due misure è pari a 0.28.

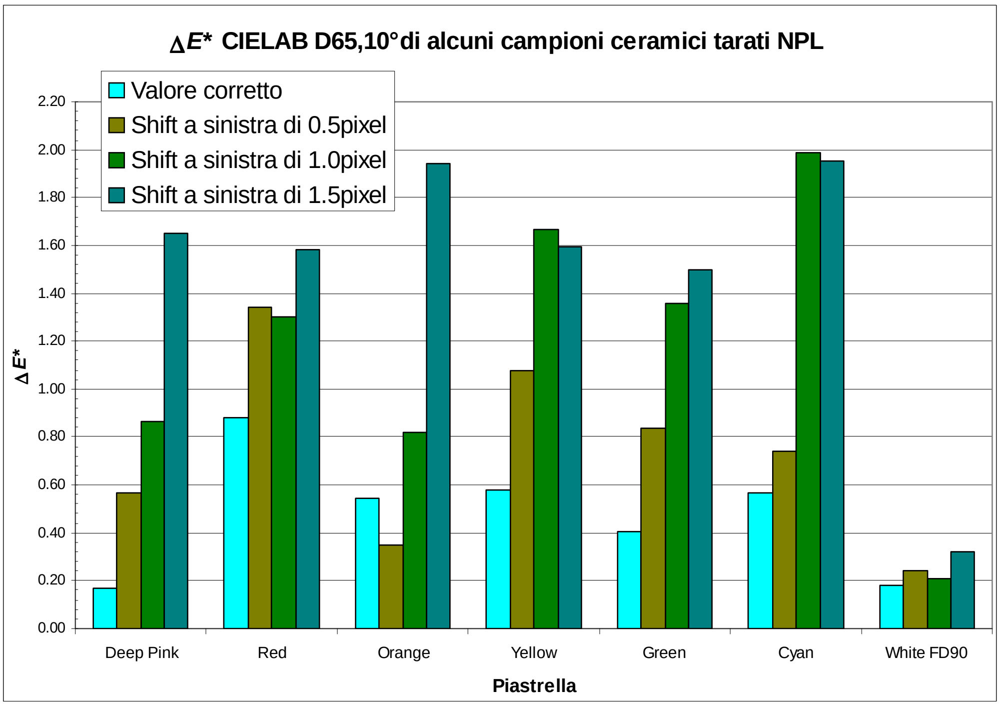


Fig. 4.2 - Confronto tra le differenze di colore Δ*E** tra la misura con ORACOLOR e il valore di certificazione (CIELAB, D65, 10°) nei 4 casi trattati, sui campioni NPL in qui si manifestano maggiormente tali differenze.

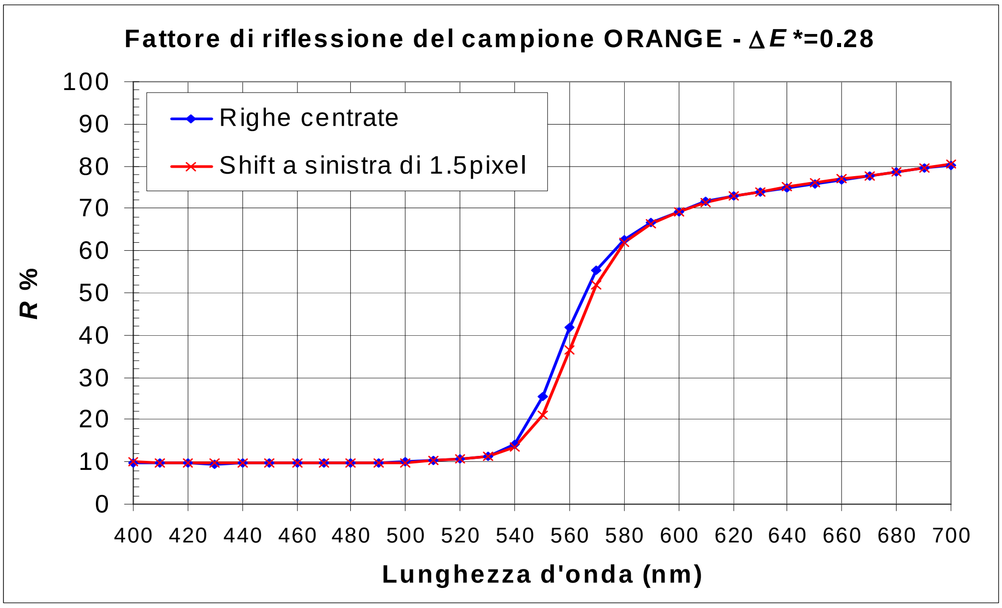


Fig. 4.3 - Confronto tra il fattore di riflessione misurato sul campione arancione usando la corretta taratura spettrale, ed una in cui le righe sono state traslate tutte a sinistra di 1.5.

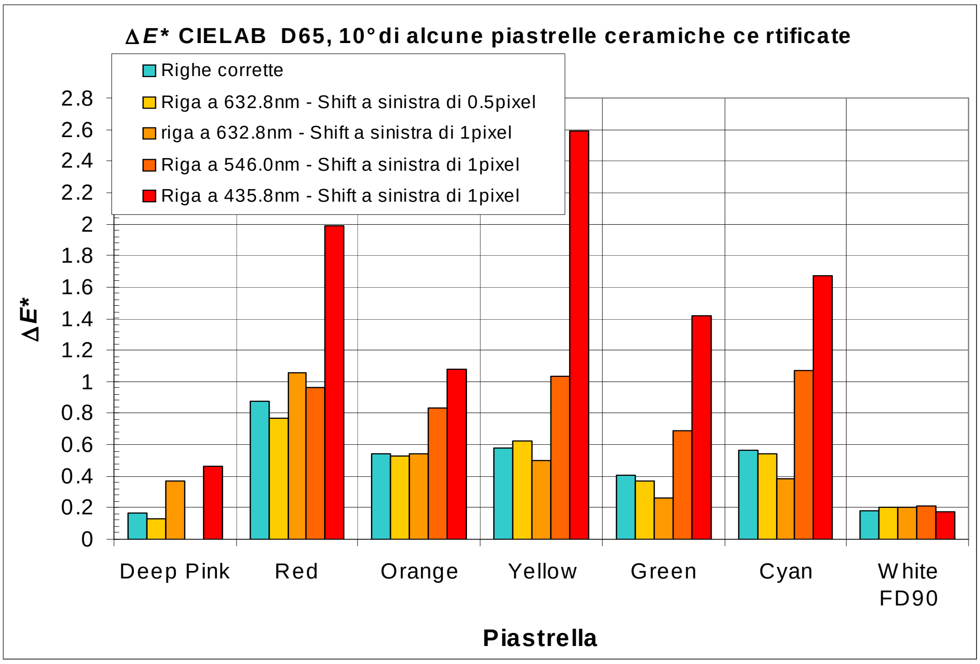


Fig. 4.4 - Confronto tra le differenze di colore Δ*E** tra la misura con ORACOLOR e il valore di certificazione (CIELAB, D65, 10°) nei 5 casi trattati, sui campioni NPL in qui si manifestano maggiormente tali differenze.

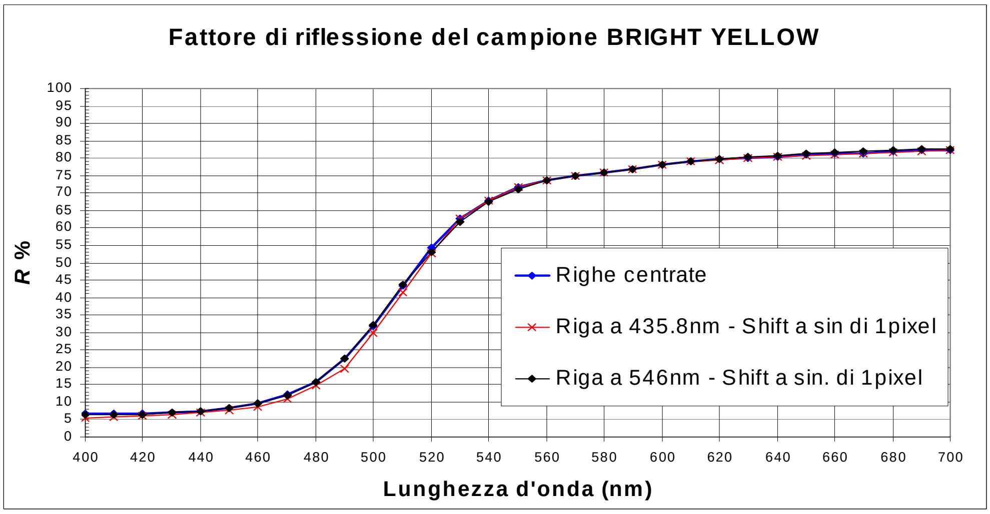


Fig. 4.5 - Confronto tra il fattore di riflessione misurato sul campione giallo usando la corretta taratura spettrale, traslando a sinistra di 1 fotoelemento la riga a 435.8nm e traslando a sinistra di 1 fotoelemento la riga a 546nnm.

In maniera analoga a prima si è misurato l'effetto di una traslazione selettiva di alcune righe rispetto alle posizioni corrette. Si è agito sulle righe di lunghezza d'onda 632.8nm, 546.0nm, 435.8nm, operando nella maniera riportata in tabella II.

Tab. II

λ	centrate	shift 632.8 sin. 0.5	shift 632.8 sin.1	shift 546.0 sin.1	shift 435.8 sin.1
365.0nm	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
404.6nm	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
435.8nm	48.8	48.8	48.8	48.8	47.8
546.0nm	113.6	113.6	113.6	112.6	113.6
730.0nm	230.6	230.6	230.6	230.6	230.6
632.8nm	167.2	166.7	166.2	167.2	167.2

Differenze significative sono state ottenute con campioni "colorati" (ad esempio il rosa, il rosso, l'arancione, il giallo, il verde e il ciano), ma non con i grigi.

In figura 4.4 è riportato un istogramma che, per ciascuno dei campioni sopracitati, confronta le differenze di colore tra la misura effettuata con ORACOLOR e il valore di certificazione, ottenute nei 5 casi proposti. Si è inserito anche il confronto sulla mattonella bianca, per evidenziare come non vi siano differenze significative quando lo spettro di un campione è piatto. In figura 4.5 è riportato il grafico del fattore di riflessione del campione giallo nel caso di righe centrate, in quello di traslazione a sinistra di 1 fotoelemento della riga a 435.8nm e nel caso di traslazione a sinistra di 1 fotoelemento della riga a 546nm.

L'istogramma di figura 4.4 evidenzia che l'aumento delle differenze di colore più marcato si ha, su tutti i campioni riportati, quando la riga a 435.8nm è traslata di 1 fotoelemento.

5. Rivestimento interno della sfera integratrice

Il rivestimento interno della sfera integratrice concorre a determinare l'efficienza del sistema di raccolta della luce. In generale si possono utilizzare rivestimenti a base di solfato di bario applicati con pistole a spruzzo su substrati metallici o plastici, oppure prevedere che la sfera sia interamente costituita di materiale sintetico a base di teflon. A tale rivestimento si richiedono le seguenti caratteristiche:

- *Lambertianità*, essenziale affinché il flusso luminoso sia omogeneo entro la sfera. È la rugosità della superficie a determinare la qualità della diffusione della luce e quindi la sua maggiore o minore lambertianità. Dipende fortemente dalla procedura di applicazione.
- *Elevato fattore di riflessione* (>95%) nell'intervallo spettrale di interesse. La funzione di trasferimento del sistema spettrofotometro dipende da un fattore

denominato moltiplicatore, in cui compare il fattore di riflessione della sfera. Una variazione del fattore di riflessione di una certa percentuale determina una variazione percentuale del moltiplicatore (e quindi dell'efficienza del sistema) maggiore. Nel caso dello spettrofotometro Corob un aumento del fattore di riflessione da 97% a 98% (1%) provoca un aumento del moltiplicatore del 14%. Un valore elevato del fattore di riflessione riduce sensibilmente i tempi di lettura.

- *Resistenza all'invecchiamento.* Per invecchiamento generalmente si intende quello provocato da radiazione: lampada alogena, luce solare, luce ultravioletta. In generale la radiazione incidente e prolungata nel tempo tende a fare ingiallire il rivestimento (abbassamento del fattore di riflessione più accentuato nella zona spettrale del blu). Il danno maggiore si ottiene a causa di luce UV. In particolare è il legante che costituisce il coating ad essere soggetto ad invecchiamento. Occorre quindi accertarsi che i rivestimenti utilizzati non invecchino in funzione dell'applicazione specifica, magari collaudandoli prima di applicarli. Non tutti i rivestimenti in commercio sono immuni da questo problema. L'invecchiamento di un rivestimento (abbassamento del fattore di riflessione) provoca una diminuzione percentuale del moltiplicatore (e quindi dell'efficienza del sistema) maggiore quanto più alto è il fattore di riflessione. Ad esempio un calo del fattore di riflessione da 98% a 97% determina una diminuzione del moltiplicatore del 14%, ma un calo dal 96% al 95% determina una diminuzione del moltiplicatore del 10%. Quindi i vantaggi nell'avere un rivestimento altamente riflettente potrebbero diventare svantaggi qualora vi sia un invecchiamento.

6. Cause di instabilità

Si elencano alcuni fattori che concorrono a determinare la stabilità di uno spettrofotometro:

- *Sorgente di luce*: qui c'è un problema di perdita di efficienza nel tempo e di instabilità nell'emissione tra più letture consecutive.
- *Rivestimento della sfera*: problema di invecchiamento con diminuzione del fattore di riflessione ed eventuale danneggiamento
- *Sensore*: forte sensibilità della corrente di buio alla temperatura e variazione marcata della risposta in maniera dipendente dalla lunghezza d'onda.
- *Elettronica*: i componenti elettronici adibiti alla elaborazione del segnale elettrico generato del sensore possono avere un guadagno fortemente dipendente dalla temperatura.
- *Le lampade a incandescenza* (a gas, o alogene) hanno una ridotta emissione nella zona spettrale del blu. Ciò fa si che sia ridotta anche la dinamica disponibile in tale regione e di conseguenza la risoluzione fotometrica. Le

letture di campioni blu risultano meno stabili visto che il peso del rumore strumentale sul segnale di luce è maggiore.

7. Monitoraggio e diagnostica degli errori

Si rivela molto importante in un’ottica di monitoraggio e diagnostica degli errori, implementare una serie di controlli sul software interno di gestione dello strumento che permettono di restituire codici di errori interpretabili in seguito a problemi nell’esecuzione di operazioni. Questo facilita il compito del personale adibito dell'assistenza tecnica che di fronte a problemi di uno strumento presso un cliente può diagnosticare la causa specifica e quindi decidere se lo strumento va restituito alla casa madre per essere riparato, oppure può essere sistemato in loco. Nello spettrofotometro Corob sono restituiti codici di errore se, ad esempio, durante la lettura con piastrella nera i valori letti sono superiori ad una soglia, se si verifica un problema di lettura con il sensore, se il fattore di riflessione della sfera si abbassa a causa di un suo eventuale invecchiamento, o se le pareti della sfera si sporcano, se l’efficienza della lampada si abbassa troppo, se l’aumento di temperatura del sensore rende necessaria una nuova taratura.

Il software che gestisce lo strumento permette di diagnosticare il problema, facilitando il lavoro del servizio di assistenza tecnica e ottimizzando i tempi.

Bibliografia

[1] Publication CIE N° 15.2, *Colorimetry*, 2nd edition, Central Bureau of the CIE, A-1033 Vienna, P.O. BOX 169 Austria (1986).

Determinazione delle incertezze di misura in colorimetria

M. L. RASTELLO
Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris
Strada delle Cacce 91, 10135 Torino

1. Introduzione

Il risultato di una misura si limita spesso alla sola stima del valore del misurando. In realtà la misura non può essere considerata completa se a tale stima non viene attributo un "grado di fiducia" che quantifichi il livello di imperfezione nella nostra conoscenza della realtà. La misura può essere, infatti, affetta da errore, intendendo per errore la differenza tra il valore vero e un valore misurato, errore che può essere valutato e corretto. La misura del dubbio sulla qualità del risultato ottenuto è rappresentata dall'incertezza. Essa ha una componente di casualità, e può quindi essere calcolata ma non corretta.

La corretta valutazione delle incertezze è fondamentale per scoprire i punti deboli del modello o di una teoria scientifica, e si rivela importante quanto il risultato della misura stessa per programmare il livello di qualità, per verificare le caratteristiche di un prodotto, ad esempio in termini di tolleranza o compatibilità, o per valutare i costi di un progetto. Inoltre sarebbe impossibile confrontare misure effettuate in tempi e luoghi diversi, se non se ne conoscesse la qualità.

Le componenti di incertezza sono classificabili in due categorie a seconda degli effetti che le determinano:

- Effetti sistematici: tutte le misure ne sono influenzate allo stesso modo e, di conseguenza, la ripetizione delle misure non permetterà di migliorare la stima del valore vero.
- Effetti casuali: le misure forniscono risultati casualmente differenti. Se vengono effettuate più misure, il valore medio tra esse permetterà una migliore stima del valore vero.

Per esprimere ed interpretare l'incertezza di misura è necessario un linguaggio comune ed universalmente accettato. A tale scopo nel 1993 venne pubblicata la *Guida all'espressione dell'incertezza nella misurazione*, meglio nota come GUM o Guida ISO. I punti fondamentali della valutazione dell'incertezza descritti nella GUM sono:

1. L'indicazione del legame matematico tra il misurando Y e le grandezze d'ingresso X_i da cui Y dipende

$$Y = f(X_1, X_2, \ldots X_n)$$

2. La determinazione della miglior stima x_i delle grandezze di ingresso in base ai dati di misura o altre informazioni disponibili
3. La valutazione dell'incertezza tipo $u(x_i)$ di ciascuna stima x_i.
4. La determinazione di eventuali correlazioni $r(x_i,x_j)$
5. La valutazione del risultato della misurazione, cioè la stima y del misurando Y in base alla relazione matematica individuata al punto 1.

$$y = f(x_1, x_2, \ldots x_n)$$

6. La stima dell'incertezza tipo composta u_c

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} r(x_i, x_j)\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i)u(x_j)$$

7. se richiesto, la valutazione dell'incertezza estesa U in modo che l'intervallo compreso tra $y - U$ e $y + U$ ricopra, con un certo valore stimato di probabilità, il valore del misurando.

La procedura individuata dalla GUM va applicata in modo rigoroso alla colorimetria fisica. I problemi sono molti e condizionati dalla complessità in generale del problema della misura del colore, che viene effettuata principalmente con due categorie di metodi:

- i metodi ad analisi spettrale, che si basano sulla misura alle singole lunghezze d'onda del segnale di colore, e
- i metodi a pesatura spettrale, che utilizzano sensori a larga banda con sensibilità proporzionale agli osservatori colorimetrici.

La tabella 1 mostra le principali caratteristiche degli strumenti comunemente usati per la misura del colore. Ciascun tipo di strumento soffre di alcune limitazioni. Nella tabella 1 sono riportate con un riquadro bianco le limitazione non gravi mentre il riquadro nero segnala un possibile grave errore conseguente alla limitazione dello strumento. Mancando una quantificazione numerica dell'errore, questi indicatori vanno interpretati come una stima basata su precedenti esperienze.

Tab. 1

	Spettro Radiometro a scansione	Spettro Radiometro a "array" di diodi	Colorimetro tristimolo	Analizzatori TV
Lunghezza d'onda				
Risposta spettrale	□	□	■	■
Intervallo di lunghezze d'onda	□	□	□	□
Riferimento in lunghezze d'onda	■	■	□	□
Banda passante	□	■		
Intervallo di campionamento	□	■		
Risposta rivelatore				
Linearità	□	■	■	■
Sincronizzazione/ Proprietà temporali	■	■	□	□
Luci parassite	■	■	□	□
Polarizzazione	■	□	□	□
Area di misura				
Dimensione	□	□	□	■
Ambiente				
Temperature	□	□	□	□
Umidità	□	□	□	□
Luce ambiente	■	■	■	■
Campi Em	□	□	□	□
Elettronica				
Driver standard	□	■	■	□
Taratura				
Dispositivi di taratura	□	□	□	□

2. I metodi di misura ad analisi spettrale

I metodi ad analisi spettrale si basano sulla misura alle singole lunghezze d'onda del segnale di colore e utilizzano prevalentemente monocromatori, tipicamente spettroradiometri.

Lo spettroradiometro misura il segnale radiometrico prodotto dalla sorgente in funzione della lunghezza d'onda. La struttura più semplice comprende un elemento spettralmente selettivo e un fotorivelatore. Lo spettroradiometro è progettato in modo da misurare densità spettrali di radianza, in quanto incorpora un'opportuna ottica di raccolta. I parametri che possono essere variati sono:

- geometria di raccolta della luce
- intervallo di lunghezza d'onda
- intervallo di campionamento in lunghezza d'onda
- banda passante
- tipologia di scansione [“move-wait-”, oppure continuo]
- velocità di scansione [“setting time”]
- tempo di integrazione
- numero di scansioni ripetute
- guadagno del rivelatore
- taratura in lunghezza d'onda
- taratura della risposta spettrale del rivelatore
- analisi dei dati acquisiti

La lunghezza d'onda cui è interrogato il rivelatore è determinata dal meccanismo di selezione spettrale del dispositivo. La corretta individuazione della lunghezza d'onda è cruciale agli effetti dell'accuratezza di misura.

Per le misure di colore l'intervallo di lunghezze d'onda è solitamente limitato tra 380 nm e 780 nm. In versioni semplificate, l'intervallo di misura è limitato da 400 nm a 760 nm, considerando trascurabile il segnale all'esterno di questo intervallo. Questa scelta rende più veloci le misure.

La scelta della banda passante ottima per la misura è un compromesso tra il livello di segnale e la risoluzione in lunghezza d'onda. Una banda passante larga determina un segnale alto e di conseguenza un buon rapporto segnale/rumore, al prezzo della perdita di risoluzione degli eventuali picchi nello spettro da misurare e dei conseguenti errori nel calcolo dei valori colorimetrici. Si noti che la banda passante può non rimanere costante su tutto l'intervallo spettrale considerato.

La sensibilità spettrale del sistema è determinata dal tipo di sensore utilizzato e dai selettori spettrali posti di fronte ad esso. La maggior parte degli spettroradiometri ha una risposta più debole nella zona blu dello spettro visibile, dove in generale è anche bassa la radiazione emessa dalle sorgenti di luce.

Il rivelatore richiede tarature periodiche. Una qualsiasi modifica della configurazione di misura impone una nuova taratura e la valutazione del corrispondente bilancio delle incertezze.

La sensibilità dello spettroradiometro non è uniforme sull'apertura di ingresso del dispositivo che corrisponde direttamente all'area di misura. Se la superficie sensibile non è illuminata in modo uniforme, possono determinarsi errori non trascurabili. Per quantificare questo effetto, è necessario confrontare i segnali

ottenuti con una sorgente uniforme illuminando prima completamente e poi parzialmente l'apertura.

E' importante determinare la curva di linearità del rivelatore su tutto l'intervallo dinamico che caratterizza la misura. Il limite superiore è determinato dal segnale di radianza spettrale a cui il rivelatore diventa non lineare mentre il limite inferiore è dato dal rumore di fondo del sistema. Per valutare l'intervallo di linearità del dispositivo, una sorgente di luminanza uniforme viene osservata interponendo una serie di filtri grigi di nota trasmissione. La trasmissione dei filtri deve variare dal 0.01% al 100% (ossia senza alcun filtro). Se il rivelatore presenta fenomeni di saturazione, il segnale misurato sarà inferiore di quello calcolato

Per quanto riguarda le condizioni ambientali, la temperatura influisce sia sulla sensibilità del rivelatore sia sulla trasmissione dei componenti ottici. Di ciò si deve tenere conto nel bilancio delle incertezze. Un eventuale coefficiente di sensibilità alla temperatura può essere utilizzato per correggere le letture, nel caso non sia possibile termostatare il rivelatore. E' comunque opportuno misurare il valore della temperatura al momento della misura.

L'umidità può influire sul comportamento dell'ottica, in particolare quando causa condensazione. Le condizioni di laboratorio permettono di solito di operare in modo soddisfacente. E' comunque opportuno misurare il valore di umidità al momento della misura

La misura è disturbata dalla presenza di luci estranee all'illuminazione controllata. Lo strumento andrà schermato in modo tale da evitare questo fenomeno. Inoltre, luci parassite possono comparire all'interno dello strumento a causa di imperfezioni negli elementi ottici. Oltre alla diffrazione ad angoli che dipendono dalla lunghezza d'onda, si deve tenere conto di una piccola frazione di luce diffusa ad altri angoli. Quando si usa una sorgente bianca, questo fenomeno aggiunge una componente policromatica all'intervallo di lunghezze d'onda selezionato, con un errore detto di luce diffusa eterocromatica.
La presenza di luce diffusa eterocromatica viene rivelata usando dei filtri di blocco. Il filtro viene inserito sul cammino ottico avendo selezionato una lunghezza appena minore della lunghezza d'onda di taglio del filtro di blocco. L'eventuale segnale misurato è dovuto alle luci parassite di lunghezza d'onda superiore a quella selezionata.
Anche i segnali dovuti a ordini superiori di diffrazione da un eventuale filtro interferenziale possono produrre luci parassite. Ad esempio, può essere presente luce a 760 nm quando il filtro seleziona 380 nm. Questa luce può essere rimossa inserendo un opportuno filtro di pulizia. Particolare attenzione va posta nell'individuare eventuali componenti spurie nell'ultravioletto e nell'infrarosso.

Per quanto riguarda la determinazione dell'incertezza nelle misure basate sull'analisi spettrale [2], va ricordato innanzitutto che le componenti tricromatiche vengono ottenute per integrazione numerica dei dati spettrali, e che ciascun dato spettrale misurato è sostanzialmente indipendente dagli altri. Ne segue che il calcolo dell'incertezza è relativamente semplice.

Se E_i è il dato spettrale misurato, le componenti tricromatiche sono date da

$$X = \sum E_i \bar{x}_i ,$$
$$Y = \sum E_i \bar{y}_i ,$$
$$Z = \sum E_i \bar{z}_i ,$$

e di conseguenza le coordinate tricromatiche sono esprimibili come

$$x = \sum E_i \bar{x}_i / \sum E_i \bar{t}_i$$
$$y = \sum E_i \bar{y}_i / \sum E_i \bar{t}_i$$

con

$$\bar{t}_i = \bar{x}_i + \bar{y}_i + \bar{z}_i$$

Di conseguenza si ricava per la coordinata x che

$$u_c^2 = \sum \left(\frac{\partial x}{\partial E_i} \right)^2 u^2(E_i)$$

dove

$$\frac{\partial x}{\partial E_i} = \frac{\bar{x}_i - x\bar{t}_i}{\sum E_i \bar{t}_i}$$

Ne risulta un'incertezza tipo composta

$$u_c^2 = \frac{\sum (\bar{x}_i - x\bar{t}_i)^2 u^2(E_i)}{(\sum E_i \bar{t}_i)^2} .$$

Nel caso di una sorgente a banda larga, è ipotizzabile che

$$u(E_i) = \alpha_0 + \alpha_i E_i \approx \alpha_i E_i$$

e di conseguenza, si ottengono le espressioni approssimate

$$u_c(x) = \alpha \frac{(\sum E_i^2 \bar{x}_i^2 - 2x \sum E_i^2 \bar{x}_i \bar{t}_i + x^2 \sum E_i^2 \bar{t}_i^2)^{1/2}}{\sum E_i \bar{t}_i}$$

e

$$u_c(y) = \alpha \frac{(\sum E_i^2 \bar{y}_i^2 - 2y \sum E_i^2 \bar{y}_i \bar{t}_i + y^2 \sum E_i^2 \bar{t}_i^2)^{1/2}}{\sum E_i \bar{t}_i}$$

3. I metodi di misura a pesatura spettrale

I metodi a pesatura spettrale utilizzano sensori a larga banda con sensibilità proporzionale agli osservatori colorimetrici, tipicamente colorimetri tristimolo.

I colorimetri tristimolo misurano il colore sulla base del meccanismo di visione dei colori dell'occhio umano, in cui tre tipi di rivelatori producono le sensazioni corrispondenti ai colori rosso, blu e verde. La risposta spettrale di questi rivelatori è stata misurata ed è descritta con le funzioni colorimetriche CIE $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. I colorimetri tentano di riprodurre queste funzioni per mezzo di tre (e qualche volta quattro) rivelatori opportunamente filtrati allo scopo di riprodurre la risposta spettrale dell'osservatore CIE di riferimento.

La sensibilità spettrale del colorimetro non eguaglia esattamente le funzioni colorimetriche ad ogni lunghezza d'onda. Di conseguenza, l'utilità del colorimetro sta principalmente nella stabilità e portabilità. Con una taratura opportuna per mezzo dei metodi riportati in letteratura, il colorimetro può produrre validi risultati su un intervallo di luminanze ragionevolmente ampio. La semplicità di progetto dello strumento riduce il numero di parametri variabili e rende le misure molto ripetibili.

I parametri che possono variare sono i seguenti:

- geometria di raccolta della radiazione
- numero di scansioni e tempo di integrazione
- analisi dei dati raccolti

Lo scarto tra le funzioni colorimetriche CIE e le correzioni spettrali ottenute nella pratica è la causa principale di errore in questo tipo di dispositivi. In particolare, il contributo del lobo di $\bar{z}(\lambda)$ nella regione del blu viene spesso derivato aritmeticamente dal segnale misurato in presenza del filtro che simula $\bar{x}(\lambda)$. Va comunque tenuto presente che gli errori mediamente si cancellano quando si misurino segnali a spettro continuo.

Per progetto, il rivelatore tristimolo deve coprire unicamente l'intervallo di lunghezze d'onda tra 380 nm e 780 nm. Si deve quindi verificare con attenzione che esso non sia sensibile a radiazioni UV e IR.
L'intervallo di lunghezze d'onda misurato è determinato dalla combinazione filtro + rivelatore, che deve selezionare tutte le componenti nel visibile e contemporaneamente escludere la radiazione non visibile. La banda passante è ampia e prefissata, in quanto deve simulare l'osservatore colorimetrico CIE. Ciascuna combinazione filtro + rivelatore campiona circa 130 nm dello spettro visibile.

Quando il rivelatore usa lo stesso sensore filtrato sequenzialmente da più diversi filtri, la linearità va controllata in ognuna delle possibili configurazioni di misura con la tecnica discussa nella sezione precedente.

Per evitare fenomeni di sensibilità alla polarizzazione, è bene che il dispositivo non preveda "beam splitter". In ogni caso è bene effettuare dei controlli.

Luci parassite possono presentarsi quando i filtri siano spazialmente distanti dal sensore. L'errore può essere minimizzato con un opportuno progetto del dispositivo
Per quanto riguarda l'area di misura, eventuali errori possono essere rilevati ripetendo le misure dopo aver ruotato il colorimetro di 180°.

Per le condizioni ambientali, valgono qui le considerazioni riportate per lo spettroradiometro a scansione a proposito di temperatura, umidità e luce ambiente.

Molto complesso è il calcolo delle incertezze per i metodi a pesatura spettrale [3]. Nel caso infatti di colorimetri tristimolo, che utilizzano rivelatori filtrati e misurano direttamente il segnale integrato sulla lunghezza d'onda, è necessario tenere conto che le componenti di incertezza sulle variabili spettrali introducono degli effetti correlati su *X*, *Y* e *Z*. Un esempio di correlazione è legato, ad esempio, ad un "random shift" sullo spettro.

Per il calcolo dell'incertezza si dovrà utilizzare l'espressione completa

$$\begin{aligned} u_c^2(x) = {} & \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)^2 u^2(X) + \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)^2 u^2(Y) + \left(\frac{\partial x}{\partial Z}\right)^2 u^2(Z) + \\ & + 2r_{XY}\,\frac{\partial x}{\partial X}\frac{\partial x}{\partial Y}u(X)u(Y) \\ & + 2r_{XZ}\,\frac{\partial x}{\partial X}\frac{\partial x}{\partial Z}u(X)u(Z) \\ & + 2r_{YZ}\,\frac{\partial x}{\partial Y}\frac{\partial x}{\partial Z}u(Y)u(Z) \end{aligned}$$

dove

$$r_{XY} = \frac{\sum E_i^2 \bar{x}_i \bar{y}_i}{\sqrt{\sum E_i^2 \bar{x}_i^2 \cdot \sum E_i^2 \bar{y}_i^2}}$$

e relazioni del tutto simili si applicano per r_{XZ} e r_{YZ}. Se non sono disponibili le informazioni spettrali necessarie e lo spettro del segnale è continuo, i coefficienti di correlazione possono essere valutati supponendo E_i costante. I valori risultano essere in questo caso $r_{XY} = 0.7602$, $r_{XZ} = 0.2549$ e $r_{YZ} = 0.0817$.

Si deve comunque ricordare che non tutte le componenti di incertezza danno origine a contributi correlati. Ad esempio, non danno origine ad effetti correlati il rumore elettronico e la correzione spettrale di un singolo canale.

Infine, per quanto riguarda eventuali errori sistematici in lunghezza d'onda, il loro effetto può essere stimato solo con un appropriato modello caso per caso. L'incertezza dovuta a variazioni casuali dipende dalla pendenza della distribuzione spettrale di energia convoluta alla funzione colorimetrica. Ad esempio l'incertezza su X è esprimibile come

$$u_c^2(X) = \sum \left(\frac{\partial (E_i \bar{x}_i)}{\partial \lambda} \right)^2 u^2(\lambda)$$

dove $u^2(\lambda)$ è supposto indipendente da λ.

4. La procedura di misura

Il diagramma di flusso qui riportato delinea i passi da seguire nella misura delle caratteristiche colorimetriche. La procedura va seguita sia per le singole misure sia per la caratterizzazione del sistema. Quando si esegue una misura, è fondamentale che il risultato sia riferibile ai campioni nazionali. Per ottenere risultati affidabili e ripetibili si devono, da un lato, definire, chiaramente e attentamente, e mantenere costanti nel corso della misura i parametri che riguardano le condizioni di illuminazione, la condizione di osservazione (angolo di vista, area di misura), le caratteristiche spettrali della misurazione (banda passante, filtri …) e le condizioni ambientali (temperatura, umidità, ecc.); dall'altro si deve verificare che la misura sia riferita ai campioni nazionali, esaminando il certificato di taratura e controllando l'intervallo temporale tra una taratura e l'altra.

I valori di luminanza che possono essere misurati sono funzione di alcuni parametri di controllo, come il guadagno, che devono essere specificati al fine di garantire la ripetibilità delle misure. Si dovrà innanzi tutto calcolare l'intervallo massimo di variazione della luminanza e verificare che lo strumento sia in grado di coprire questo intervallo.

L'area di misura deve essere sufficientemente ampia da coprire tutta la superficie sensibile del rivelatore. Per minimizzare l'effetto di eventuali riflessioni, deve essere azzerata l'uscita del segnale di buio (o di sfondo).

Per garantire la massima accuratezza possibile, l'ambiente deve essere completamente buio e i valori di temperatura e umidità devono rientrare negli intervalli di funzionamento dello strumento.

Per ottenere una buona ripetibilità della misura, si deve verificare che:

- Il dispositivo di misura sia nelle stesse condizioni utilizzate per la taratura
- Tutte le possibili sorgenti di luci parassite siano state eliminate o almeno minimizzate
- Siano registrati i valori di temperatura, umidità e illuminazione.

Per calcolare l'eventuale fattore di correzione F per la lettura di luminanza, il valore di taratura L_{calib} viene confrontato con il segnale misurato L_{mis}. Inoltre si deve tenere conto che il rivelatore ha un proprio segnale di buio L_{buio}che viene valutato misurando il segnale in uscita al rivelatore quando questo non è illuminato dalla sorgente di segnale. Il fattore di correzione è calcolato come segue:

$$F = \frac{L_{calib}}{\left[L_{mis} - L_{buio}\right]}$$

dove L_{calib} è il valore di taratura, L_{mis} è il valore misurato e L_{buio} è il valore misurato di buio.

Una volta determinato il fattore di correzione, i risultati delle misurazioni possono essere corretti e completati dalle unità di misura :

$$L_{corretto} = F * \left[L_{mis} - L_{buio}\right]$$

Diagramma di flusso per la misura colorimetrica.

Definizione dei parametri della misura:
I colori e l'intervallo di luminanze
L'area di misura
Le condizioni ambientali

Selezione del tipo di misura e dei parametri collegati:
Il numero di misure da eseguire e il numero di ripetizioni della stessa misura
La tecnica di taratura e la riferibilità

Passi preliminari:

- Impostare la configurazione di taratura
- Tarare il dispositivo usando i colori di riferimento
- Calcolare gli eventuali fattori di correzione
- Impostare la configurazione di misura

Determinazione degli errori e delle incertezze per la misura nella configurazione scelta:
Temperatura: deriva nel tempo, coefficiente di correzione, influenza residua dopo la correzione
Umidità: influenza sul risultato
Luce ambiente: correzione, influenza residua dopo la correzione
Illuminazione: stabilità nel tempo di misura, impostazione parametri elettrici, invecchiamento delle sorgenti
Allineamento: ripetibilità, influenza sul risultato ottenuto
Lunghezza d'onda: determinazione dell'errore, eventuale correzione

Calcolo dell'incertezza:
incertezza dovuta alle condizioni ambientali
incertezza della taratura dei riferimenti colorimetrici utilizzati per la taratura del dispositivo
incertezza intrinseca al dispositivi di misura (ripetibilità, correzione spettrale)
calcolo dell'incertezza complessiva
determinazione del fattore di copertura richiesto
calcolo dell'incertezza estesa

Esecuzione della misura:
Ricalibrazione dello strumento, se modificato
Messa a punto del dispositivo sperimentale in accordo con il bilancio delle incertezze
Memorizzazione dei parametri iniziali di misura
Memorizzazione dei parametri ambientali
Misura del particolare prescelto
Calcolo del risultato corretto per eventuali fattori di correzione
Ripetizione della misura e calcolo del valore medio

Espressione del risultato:
Registrazione del valore medio e dell'incertezza associata
Includere l'informazione sul numero di misure eseguite e sul fattore di copertura utilizzato

Esempio di valutazione delle incertezze

Qui di seguito è riportato un parziale esempio di calcolo delle incertezze nella misura delle coordinate tricromatiche CIE 1931 (*xy*). L'esempio è volutamente incompleto.

1. La sorgente di riferimento, tarata in luminanza, garantisce la riferibilità ai campioni nazionali. L'incertezza riportata nel certificato di taratura è 0.003 per la coordinata *x* e 0.001 per la coordinata *y*, con livello di confidenza 95% per $k = 2$. I valori qui indicati sono i più alti possibili in modo da permettere una valutazione dell'incertezza nel caso peggiore.

2. La sorgente ha una superficie diffondente leggermente non uniforme e non irradia nello stesso modo in ogni direzione. Sorgente e colorimetro non possono essere allineati con ripetibilità perfetta; di conseguenza si ha una variazione del risultato di misura dovuta al riallineamento. La deviazione sui valori colorimetrici è valutabile in 0.0002 in *x* e *y*.

3. La non linearità del rivelatore può essere indicativamente inferiore a 0.2 % sull'intervallo del visibile e non determina variazioni in luminanza o cromaticità.

4. L'effetto della banda passante è valutato calcolando le coordinate tricromatiche di un campione bianco, i cui dati spettrali sono stati campionati con passo 1 nm, e poi calcolando le stesse coordinate tricromatiche con passo 16 nm, per simulare il comportamento dello spettroradiometro a scansione. La differenza peggiore è di 0.001 per *x*, e 0.002 per *y*. Si noti che il calcolo è puramente indicativo e andrebbe ripetuto per ogni colore misurato, fornendo incertezze differenti per ciascun colore.

5. L'errore in lunghezza d'onda è valutato misurando le righe di emissione di una lampada a vapori di mercurio in bassa pressione e calcolando la discrepanza tra le posizioni vera e simulata dei picchi di emissione. Queste discrepanze determinano una deviazione dei valori colorimetrici di 0.0016 in *x* e 0.0010 in *y*.

6. Viene riportato un valore tipico di ripetibilità delle misure su un bianco campione con una luminanza di 40 cd m^{-2}, avendo effettuato 6 misure distinte.

Sulla base di queste informazioni e delle indicazioni contenute nella GUM, è possibile calcolare l'incertezza tipo composta sia per la variabile *x* sia per la variabile *y*, come segue

Coordinata *x*

Causa di incertezza	Valore Limite ±	Distribuzione Probabilità	Divisore	u_1	v_i o v_{eff}
Taratura sorgente [1]	0.0030	Normale	2	0.0015	∞
Uniformita[2] sorgente	0.0002	Rettangolare	√3	0.0001	∞
Linearità[3]	0.0000	-	-	-	∞
Banda passante[4]	0.0010	Rettangolare	√3	0.0006	∞
Lunghezza d'onda[5]	0.0016	Rettangolare	√3	0.0009	
Ripetibilità[6]	0.0010	Normale	1	0.0010	5
Incertezza composta		Normale		0.0021	

Coordinata *y*

Causa di incertezza	Valore Limite ±	Distribuzione Probabilità	Divisore	u_1	v_i o v_{eff}
Taratura sorgente[1]	0.0010	Normale	2	0.0005	∞
Uniformita[2] sorgente	0.0002	Rettangolare	√3	0.0001	∞
Linearità[3]	0.0000	-	-	-	∞
Banda passante[4]	0.0020	Rettangolare	√3	0.0012	∞
Lunghezza d'onda[5]	0.0010	Rettangolare	√3	0.0006	
Ripetibilità[6]	0.0010	Normale	1	0.0010	5
Incertezza composta		Normale		0.0017	

Bibliografia

[1] *Guide to the expression of uncertainty in Measurement*, Geneva, International Organization for Standandisation, 1993.

[2] J. L. Gardner and R. B. Frenkel, *Metrologia*, **36**, 477.

[3] R. Robertson, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 1967, 691.

Confronto tra strumentazione analitica ed industriale per la misurazione del colore: valutazione dell'accordo

PIETRO POLATO E VINCENZO COLOMBRINO
Stazione Sperimentale del Vetro – Murano (VE)

1. Introduzione

Si effettua il confronto delle misure colorimetriche fornite da due strumenti di concezione diversa: uno spettrofotometro Perkin-Elmer concepito per analisi chimiche in laboratorio e uno spettrofotometro Minolta normalmente utilizzato per misure colorimetriche sul campo.
I due strumenti non consentono di registrare curve di trasmissione o di riflessione con uguali parametri di scansione (larghezza di banda passante e passo di lettura). Tale inconveniente viene opportunamente superato eseguendo misurazioni con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 con una banda passante consentita allo strumento e ottenendo, mediante una formula opportuna, dati spettrali corrispondenti a una banda passante doppia, prossima a quella utilizzata dallo spettrofotometro Minolta.
I dati spettrali dello spettrofotometro Minolta sono dati con banda passante di 14 nm e passo di lettura di 10 nm. Per ottenere dai dati spettrali valori del tristimulo *X*, *Y* e *Z* sufficientemente accurati, nonostante che la banda passante sia così alta, si deve seguire una delle due seguenti procedure:

1. si effettuata una *deconvoluzione* dei dati spettrali [1] e quindi si procede al calcolo colorimetrico secondo le raccomandazioni CIE [2];
2. si usano i dati spettrali non deconvoluti moltiplicandoli per opportuni pesi ottimizzati in modo tale che anche se la misura viene effettuata con una banda passante di 14 nm, i valori di *X*, *Y* e *Z* corrispondono a una banda passante di 1 nm [3] [4]

La norma ASTM E 308-90 [3], fornisce procedure e tabelle numeriche con i pesi ottimizzati da utilizzare nel caso di dati spettrali deconvoluti e forniti con passi di 10 e 20 nm per varie combinazioni illuminante-osservatore.
La norma ASTM E 308-96 [4] fornisce invece tabelle con i pesi ottimizzati per banda passante di 10 e 20 nm da utilizzare nel caso di dati non sottoposti a deconvoluzione.
Gli strumenti considerati non sono confrontabili direttamente, perché lo spettrofotometro Perkin-Elmer non ha una larghezza di banda uguale a quella dello strumento spettrofotometro Minolta ed inoltre non ci è nota la procedura del calcolo colorimetrico di quest'ultimo. Per eseguire un confronto sufficientemente significativo tra i risultati ottenuti dai due strumenti si è operato nel modo seguente:

- si è utilizzato lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 con banda passante di 1 nm e 5 nm (passo di lettura uguale alla banda passante);
- si sono trasformati i dati spettrali corrispondenti alla banda passante di 5 nm in dati spettrali relativi a una banda passante di 10 nm;
- si sono moltiplicati i dati spettrali per i fattori peso (ottimizzati nel caso della banda passante di 10 nm secondo il rif. [3]) e si sono confrontati i valori del tristimolol così ottenuti con quelli determinati dallo spettrofotometro Minolta.

2. Parte teorica

2.1 Spettrofotometro Minolta CM-3700d

Lo spettrofotometro Minolta esaminato è uno strumento a sfera integrante ed il sistema di illuminazione-osservazione presenta geometria diff/8° (illuminazione diffusa, osservazione con un angolo di 8°) per le misurazioni in riflessione e diff/0° per le misurazioni di trasmissione. Le porte della sfera integrante e la loro area complessiva hanno valori tali che entrambe le configurazioni soddisfano alle condizioni stabilite dalla CIE. Lo strumento misura in trasmissione il fattore di radianza spettrale $\beta_{diff/0}(\lambda)$. Tale grandezza, per la legge di reciprocità di Helmholtz, corrisponde al fattore di trasmissione spettrale $\tau_{0/diff}(\lambda)$. Se i campioni sono lastrine (con o senza deposito superficiale) essi trasmettono in modo regolare (componente diffusa di entità trascurabile) e pertanto risulta: $\tau_{0/diff}(\lambda)=\tau_{0/0}(\lambda)$.
Una sorgente ad impulsi allo xeno illumina la sfera integrante (diametro 15 cm) ricoperta internamente da solfato di bario. Per le misurazioni in trasmissione si deve posizionare il campione su una porta alla quale si può accedere aprendo il comparto portacampioni.
La dispersione della luce bianca nelle sue componenti monocromatiche avviene a valle della sfera integrante sul fascio di osservazione mediante un reticolo olografico piano accoppiato ad una batteria lineare [array] di fotodiodi al silicio.
Lo spettrofotometro presenta un sistema a retroazione basato sull'impiego di una matassa a fibre ottiche che esegue il monitoraggio della luce emessa dalla lampada allo xeno. Tale sistema automaticamente compensa le eventuali variazioni di intensità luminosa della sorgente.
Trattandosi di uno strumento a doppio raggio, un'eventuale geometria non ideale della sfera e/o la presenza di porte di dimensioni non trascurabili non dovrebbero perturbare le misure.
Non si sono effettuati i controlli sulla taratura dello spettrofotometro Minolta in lunghezza d'onda e in linearità fotometrica. Esistono filtri (vetri, soluzioni) a base di terre rare (didimio, olmio) che consentono di verificare la taratura in lunghezza d'onda in trasmissione. Tuttavia, tali standard sono sconsigliati nel caso di spettrofotometri che utilizzano come rivelatori gli array di fotodiodi. Per questo tipo di strumenti è stato proposto dal National Physical Laboratory, NPL, Teddington, UK, di eseguire tarature in lunghezza d'onda in riflessione mediate

coppie di piastrelle con riflettanze spettrali a pendenze opposte: la precisione della taratura cresce con le pendenze delle curve di riflettanza. Purtroppo tali standard non sono ancora disponibili commercialmente e la loro ottimizzazione e modalità di impiego sono ancora a livello di ricerca. Per quanto riguarda invece il controllo della linearità fotometrica la serie di filtri grigi SRM 930D certificati dal National Bureau of Standards, NBS (attualmente NIST, Gaithersburg, Maryland, USA), a disposizione della Stazione Sperimentale del Vetro, non potevano essere utilizzati in quanto di dimensioni geometriche inferiori rispetto a quelle minime richieste dallo spettrofotometro Minolta per i campioni nel caso di misurazioni in trasmissione.

2.2. Spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330

Tale spettrofotometro fa parte della strumentazione del Laboratorio Prove Ottiche della Stazione Sperimentale del Vetro. Pur non essendo uno spettrofotometro di classe particolarmente elevata né, tantomeno, lo spettrofotometro di riferimento di un Istituto Metrologico, le sue misure sono prese come termine di confronto per quelle fornite dallo spettrofotometro Minolta.
Le misurazioni effettuate dallo spettrofotometro Perkin-Elmer forniscono la trasmittanza spettrale $\tau_{0/0}(\lambda)$, grandezza confrontabile (per i campioni analizzati in questo lavoro) a quella ottenuta in trasmissione con lo spettrofotometro Minolta.
Lo spettrofotometro Perkin-Elmer è stato preliminarmente tarato in lunghezza d’onda e linearità fotometrica. Per la taratura in lunghezza d’onda è stata utilizzata una lastrina di vetro al didimio (standard NBS SRM 2010a).
La tabella I mostra i parametri di scansione consentiti allo spettrofotometro Perkin-Elmer.

Tabella I - Parametri di scansione del Perkin-Elmer mod. 330

Passo di lettura [nm]	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Velocità di scansione [nm/min]	10, 20, ..., 230, 240
Tempo di integrazione [sec]	1, 2, 4, 8
Banda passante [nm]	1, 2, 3, 4, 5, 6

Si sono scelti un passo di lettura uguale alla banda passante (1 o 5 nm), una velocità di scansione di 20 nm/min ed un tempo di integrazione di 2 sec.
Per ogni valore del fattore di trasmissione spettrale nell’intervallo visibile registrato dallo spettrofotometro Perkin-Elmer, la determinazione di $\tau_{10}(\lambda)$ corrispondente a una banda passante di 10 nm si ottiene sommando opportunamente valori sperimentali $\tau_5(\lambda)$ ottenuti con banda passante di 5 nm:

$$\tau_{10}(\lambda) = \frac{\tau_5(\lambda - 5\text{nm}) + 2\tau_5(\lambda) + \tau_5(\lambda + 5\text{nm})}{4}$$

Questa formula è valida se la banda passante ha forma triangolare. La figura 1 mostra, a titolo di esempio, una banda passante ideale di 2 nm e quella effettiva dello spettrofotometro Perkin-Elmer corrispondente alla stessa banda passante.

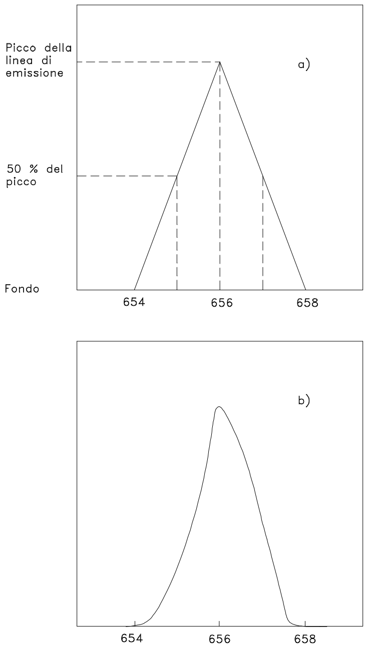


Figura 1 - Banda passante ideale (a) e realmente ottenuta con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 (b). Le linee tratteggiate in (a) consentono di ottenere l'effettiva larghezza di banda spettrale.

3. Parte sperimentale

3.1. Campioni utilizzati

Per evitare perturbazioni sui risultati ottenuti dovuti ai campioni si sono effettuate misure del fattore di trasmissione spettrale su lastrine esenti sia da difetti superficiali (non parallelismo o non perfetta planarità delle superfici) che in massa (inomogeneità).

Per analizzare due casi limite opposti si sono considerati come campioni delle lastre di vetro bianco, mezzo-bianco o verde di pari spessore, realizzate mediante processo "float" dallo stesso produttore ed impiegate per applicazioni in edilizia, e dei filtri interferenziali prodotti dalla ditta ODL (Optical Deposition Laboratory S.r.l., Brembate Sopra, Bergamo), ottenuti depositando alternativamente strati di SiO_2 e di TiO_2 su un substrato di vetro. Le lastre sono state contrassegnate "Clear float glass", "Standard float glass" e "Green float glass". Essendo la prima lastra

utilizzata per applicazioni nel settore dei collettori solari, il ferro, presente inizialmente come impurezza nella sabbia, è stato rimosso prima della fusione della miscela vetrificabile. Gli altri due tipi di lastra utilizzano sabbia non trattata.

La Ditta ODL produce rivestimenti ottici mediante evaporazione sotto vuoto per applicazioni in vari settori: lenti fotografiche, segnaletica ferroviaria, usi oftalmici, ecc.

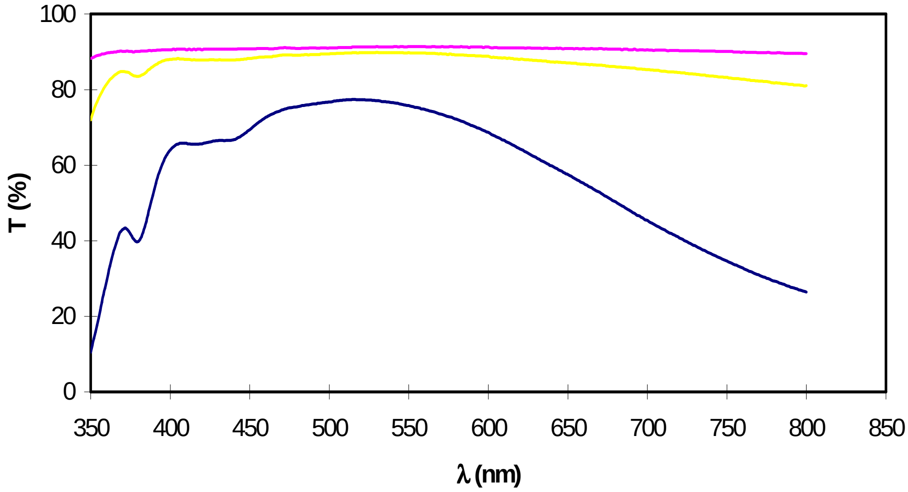


Figura 2 - Curve di trasmissione delle lastre.

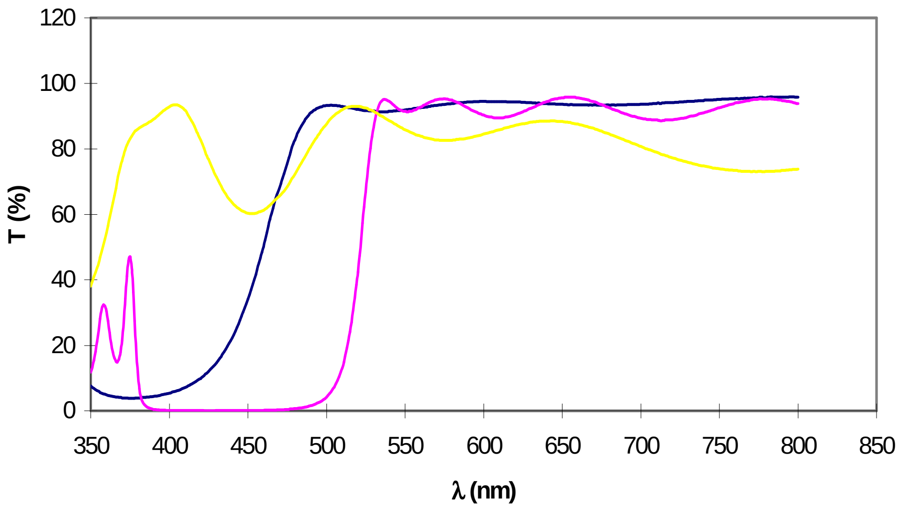


Figura 3 - Curve di trasmissione dei filtri ODL.

I rivestimenti costituiti da strati di TiO_2 ed SiO_2 sono resistenti alle sollecitazioni meccaniche (urti, abrasioni, ecc.) e chimicamente inerti. Inoltre TiO_2 e SiO_2 hanno un indice di rifrazione, rispettivamente, alto e basso e ciò permette di realizzare

successioni di opportuni strati capaci di produrre fattori di trasmissione e di riflessione adeguati a molte esigenze [4].
I filtri interferenziali considerati in questo lavoro sono stati contrassegnati SiO_2/TiO_2 (deposito superficiale a due strati costituito da questi materiali), ODL 8 strati e ODL 15 strati a seconda del numero di strati che costituiscono il filtro. Gli spessori dei singoli strati, determinati mediante tecnica RBS sono riportati in tabella II.

Tabella II - Struttura dei depositi superficiali dei filtri ODL analizzati. Gli spessori dei vari strati sono riportati tra parentesi.

CAMPIONE	DEPOSITO SUPERFICIALE
Filtro SiO_2/TiO_2	aria/SiO_2(292 nm)/TiO_2(200 nm)/substrato
Filtro ODL 8 strati	aria/SiO_2(109 nm)/TiO_2(35 nm)/SiO_2(50 nm)/TiO_2(36 nm)/ SiO_2(50 nm)/TiO_2(33 nm)/SiO_2(48 nm)/TiO_2(26 nm)/substrato
Filtro ODL 15 strati	aria/TiO_2(22 nm)/SiO_2(59 nm)/TiO_2(45 nm)/SiO_2(73 nm)/TiO_2(33 nm)/SiO_2(70 nm)/TiO_2(38 nm)/SiO_2(73 nm)/TiO_2(38 nm)/SiO_2(61 nm)/TiO_2(45 nm)/SiO_2(54 nm)/TiO_2(45 nm)/SiO_2(54 nm)/TiO_2(28 nm)/substrato

Le lastre di vetro bianco, mezzo-bianco o verde hanno curve di trasmissione con due bande di assorbimento aventi la massima intensità nell'UV e nel NIR (fig. 2). Al contrario i filtri ODL presentano curve di trasmissione con forti oscillazioni (fig. 3).

3.2 Risultati ottenuti

La tabella III riporta i risultati ottenuti partendo dai fattori di trasmissione spettrale registrati con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330.
L'intervallo di registrazione è 360-780 nm, lo stesso considerato nella norma ASTM E 308-96.
Le coordinate L^*, a^* e b^* sono riferite all'illuminante C e all'osservatore CIE 1931 [2].
I risultati ottenuti con lo spettrofotometro Minolta sono riportati in Tabella IV. Utilizzando i dati delle tabelle III (banda passante di 10 nm) e IV si sono ottenuti i valori ΔE riportati in tabella V.

Tabella III - Coordinate CIELAB ottenute dai fattori di trasmissione spettrali registrati con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 con banda passante di 1 o 5 nm.

LASTRA Clear float glass

Banda passante	L^*	a^*	b^*
1 nm	96.6	-0.22	0.38

5 nm (lettura ogni nm)	96.5	-0.26	0.36
10 nm	96.5	-0.21	0.28

LASTRA Standard float glass

Banda passante	*L**	*a**	*b**
1 nm	95.9	-1.11	0.58
5 nm (lettura ogni nm)	95.7	-1.19	0.65
10 nm	95.7	-1.13	0.57

LASTRA Green float glass

Banda passante	*L**	*a**	*b**
1 nm	88.6	-8.73	2.01
5 nm (lettura ogni nm)	88.5	-8.78	2.07
10 nm	88.5	-8.71	1.87

FILTRO SiO_2/TiO_2

Banda passante	*L**	*a**	*b**
1 nm	94.1	-7.42	13.91
5 nm (lettura ogni nm)	94.2	-7.60	14.05
10 nm	94.15	-7.44	13.81

FILTRO ODL 8 strati

Banda passante	*L**	*a**	*b**
1 nm	96.7	-16.63	40.59
5 nm (lettura ogni nm)	96.7	-17.00	41.89
10 nm	96.6	-16.87	41.65

FILTRO ODL 15 strati

Banda passante	*L**	*a**	*B**
1 nm	90.3	-6.86	134.73
5 nm (lettura ogni nm)	90.0	-5.52	135.25
10 nm	89.9	-5.41	134.76

Tabella IV - Coordinate CIELAB ottenute dai fattori di trasmissione spettrali registrati con lo spettrofotometro Minolta (banda passante di 10 nm).

CAMPIONE	*L**	*a**	*B**
Lastra Clear float glass	96.7	-0.27	0.12
Lastra Standard float glass	96.0	-1.18	0.32
Lastra Green float glass	88.7	-8.73	1.68
Filtro SiO_2/TiO_2	94.4	-6.75	12.22
Filtro ODL 8 strati	96.8	-16.23	39.86
Filtro ODL 15 strati	90.2	-5.87	133.35

Tabella V - Valori di ΔE^*_{ab} [unità CIELAB] ottenuti confrontando i due spettrofotometri.

CAMPIONE	ΔE^*_{ab}
Lastra Clear float glass	0.26
Lastra Standard float glass	0.39
Lastra Green float glass	0.28

Filtro SiO_2/TiO_2	1.75
Filtro ODL 8 strati	1.91
Filtro ODL 15 strati	1.51

4. Discussione dei risultati e futuri sviluppi

L'accordo tra i due spettrofotometri è notevolmente diverso per le due serie di campioni esaminate: le notevoli oscillazioni e/o brusche variazioni del fattore di trasmissione dei filtri interferenziali causano una notevole differenza nelle coordinate CIELAB ottenute dai due strumenti. I risultati sono decisamente più confortanti nel caso della lastre che presentano curve di trasmissione con oscillazioni molto contenute.
Per approfondire le indagini sullo spettrofotometro Minolta è necessario poter disporre dei dati grezzi generati dallo spettrometro dello strumento econoscere la deconvoluzione attuata dallo strumento. La procedura di deconvoluzione è complicata dal fatto che ogni spettrofotometro richiede una tecnica di deconvoluzione sua propria, che dipende dalle caratteristiche dello strumento. La deconvoluzione dei risultati dello spettrofotometro partendo dai dati grezzi richiede inoltre un esame approfondito dell'aspetto teorico per individuare il metodo più idoneo allo scopo. Una volta messa a punto la procedura è necessario eseguire una serie di misure preliminari per verificare l'applicabilità del metodo e ripetere la caratterizzazione dei campioni già analizzati con lo strumento tal quale.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Sig. Renato Figini, Minolta Italia SpA, Milano per aver fornito lo spettrofotometro Minolta CM-3700d. Gli autori sono inoltre grati a Claudio Oleari per il dialogo avuto prima e nel corso dei lavori.

Riferimenti

[1] C. Oleari, R. Reverberi, "Taratura e calcoli colorimetrici", Atti di questo Convegno.
[2] CIE Publication No. 15.2, "*Colorimetry*", 2nd edition, Commission Internationale de l'Eclairage, Wien, Austria (1986).
[3] ASTM E 308-90 Standard Test Method for Computing the Colors of Objects by using the CIE System, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 6.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1990).
[4] ASTM E 308-96 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 6.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1996).

[5] L. Mapelli, "Deposition techniques and colorimetric analysis of multilayer optical coatings at O.D.L.", *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* 30 (2000) 6, pp. 285-292.

La variazione del colore come indicatore diagnostico per isolamenti elettrici in materiale organico

MICHELE DE NIGRIS e AMBROGIO TOMBA
CESI, Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano, Milano
denigris@cesi.it, tomba@cesi.it

1 Introduzione

L'importanza di saper definire opportuni indicatori diagnostici per il settore elettrico è di estrema importanza, ancora più importante è il definire metodi qualitativi e quantitativi che permettano di saper trasferire le conoscenze in termini semplici ed affidabili, meglio se con l'ausilio di tecnologie già presenti sul mercato.
La presente memoria si propone di fatto tutto questo, dimostrando con esempi pratici di come con misure di colore, sia possibile fare diagnostica su componenti elettrici di Media (MT) e di Alta Tensione (AT).

2 La progettazione dei componenti elettrici

La definizione della vita utile è un parametro di progettazione dei componenti elettrici che negli ultimi venti anni è andato assumendo un'importanza crescente.
La sempre maggiore conoscenza dei processi di degradamento dei materiali che ha permesso di evitare inutili sovradimensionamenti, le pressanti considerazioni di ottimizzazione della produzione e di continuo contenimento di costi hanno di fatto provocato un progressivo accorciamento della durata di vita funzionale che è passata dai 30-40 anni ipotizzati nel passato, agli attuali 20-30 anni, o addirittura ai 15-25 anni considerati negli Stati Uniti.
Le attuali norme CEI EN 60300, richiamano il concetto di *fidatezza* che in futuro potrà rappresentare un significativo parametro di riferimento per la valutazione del rapporto *prestazioni / costi* eseguita sull'intero ciclo di vita dei componenti elettrici.
È prioritario saper eseguire un'analisi dettagliata del:

1- comportamento in esercizio di componenti "strategici"
2- confronto sulla redditività di più proposte manutentive
3- definire i criteri di priorità di intervento manutentivo.

La manutenzione in generale impone che venga ottimizzata e pesata ogni singola azione di manutenzione e che venga finalizzata precisamente ogni operazione di manutenzione.
In questo contesto la valutazione delle condizioni di degradamento tramite controlli diagnostici gioca un ruolo sempre più importante:

- attraverso l'utilizzo di efficaci tecniche di diagnosi possono infatti essere ottimizzate le azioni manutentive,
- possono essere identificati processi di degradamento incipienti ed indirizzate azioni correttive conseguenti.

Questa memoria intende proporre una riflessione su alcuni aspetti della valutazione delle condizioni di componenti elettrici attraverso un esame dei principali fattori che devono essere considerati nella valutazione complessiva del problema, in particolare:

- si analizzano la durata funzionale e strategica di un componente, gli indicatori di prestazione funzionale (tasso di guasto),
- si identifica la possibilità di valutare le condizioni dell'isolamento superficiale di componenti elettrici in materiale organico *attraverso la valutazione dell'aspetto (in particolare ci si riferisce al colore che consente anche in modo quantitativo di identificare situazioni riconducibili a degradamenti quali lo sfarinamento superficiale, la carbonizzazione, l'affioramento della carica ecc..), che attraverso l'impiego di spettrofotometri portatili si permette di fatto di fare anche valutazioni di tipo quantitativo.*

3 Il fenomeno invecchiamento

Il fenomeno invecchiamento di un componente elettrico può essere definito come la successiva ed ineluttabile attitudine di cambiamento superficiale che ogni materiale ha in se medesimo a continuamente mutare superficialmente di stato fino a definire la sua progressive fine di una o più caratteristiche superficiali, anche a seguito di fenomeni ambientali ed elettrici a cui è sottoposto.
Non tutti i materiali hanno però il medesimo tipo di degradamento superficiale e per questo in tabella 1 si riporta un esempio delle principali alterazioni rilevabili su isolamenti in materiale organico evidenziate sia attraverso prove di invecchiamento accelerato (realizzate allo scopo di invecchiare precocemente il componente in modo sperimentale) o rilevate nel corso di ispezioni visive in esercizio.
Nelle tabelle 2a e 2b si riporta un secondo esempio di tipologia di guasti rilevabili su componenti che nel 1998 hanno determinato interruzioni maggiori di tre minuti e per questo hanno giustificato ricerche per ridurre il tasso di guasto e migliorare l'affidabilità' del componente.
Come si rileva nella tabella 2b, il 69,5% dei guasti è diagnosticabile in fase di manutenzione ordinaria con l'identificazione dello stato superficiale, di cui gli esempi sopraccitati di tabella 1.

Tabella 1- Esempio di elenco delle principali alterazioni rilevabili su isolamenti in materiale organico sia in:
- prove di invecchiamento accelerato
- ispezioni visive in esercizio

Tipo di alterazione Superficiale	Resine interessate dalla alterazioni			
	PUR EP	PE	PM e/o Naylon 6.6 / 11	PTFE
Variazione lucentezza	•	•	•	•
Variazione colore	•	•	•	•
Perdita idrofobicità	•	•	•	•
Superficie rugosa	•	•	•	•
Effetto sfarinamento	•	•	•	Θ
Annerimento	•	•	•	•
Comparsa vacuoli	•	•	•	•
Erosioni superficiali	•	•	•	•
Affioramento impurità	•	•	•	•
Affioramento carica	•	•	•	Θ
Rigonfiamento e vacuoli superficiali	•	•	•	Θ
Traccia carbonizzata	•	•	•	Θ
Fusione parziale di aletta	•	•	•	•
Fusione totale o combustione	•	•	•	•

Legenda:

• = SI, presente e possibile formazione superficiale

Θ = NO, non si può formare in base alle caratteristiche del materiale.

Dizione internazionale delle principali resine in uso nel settore elettrico:

EP =resine epossidiche: PU= resine poliuretaniche: PE= resine poliesteri: PTFE= politetrafluoroetilene.

4 Tecniche di diagnosi e di manutenzione

Diverse sono le tecniche di diagnosi e di manutenzione che si possono adottare, ma prioritarie sono le seguenti considerazioni:

1- si deve poter effettuare un controllo di componenti in esercizio almeno potendo disporre di un componente nuovo di confronto, che noi chiameremo *tal quale* (TQ)**.** Questo componente è di fondamentale importanza perché su di esso fanno riferimento tutte le misure diagnostiche ed elettriche di paragone.

2- Le misure elettriche di tenuta sui campioni prelevati dall'esercizio servono essenzialmente per poter stabilire dei margini di tensione di tenute dielettrica che siano di riferimento al campione di riferimento e permettano di valutare in termini qualitativi e quantitativi le differenze tra il tal quale (TQ) ed il campione degradato in esame dopo "X" anni in uno specifico ambiente di lavoro o di tempo trascorso in esercizio.

3- Le misure diagnostiche prescelte devono poter essere eseguite sempre sia sul campione invecchiato (meglio se su più campioni) e TQ a meno che non esista una banca dati precedentemente acquisita.

Tabella 2 - Esempio di guasti su componenti che nel 1998 hanno determinato interruzioni maggiori di tre minuti. (Area del Triveneto)

<table>
<tr><th colspan="3">2.a- Linee MT</th></tr>
<tr><th>Componenti</th><th colspan="2">Guasti (N.) I (%)</th></tr>
<tr><td>Conduttori</td><td>347</td><td>28,8</td></tr>
<tr><td>Giunti /terminali</td><td>212</td><td>17,6</td></tr>
<tr><td>Isolatori</td><td>181</td><td>15,0</td></tr>
<tr><td>Scaricatori</td><td>113</td><td>9,4</td></tr>
<tr><td>Vandalismi</td><td>28</td><td rowspan="3">29,2</td></tr>
<tr><td>Polluzione</td><td>270</td></tr>
<tr><td>Flora/fauna</td><td>53</td></tr>
<tr><td>TOTALE</td><td>1204</td><td>100</td></tr>
</table>

<table>
<tr><th colspan="3">2.b- Cabine Secondarie</th></tr>
<tr><th>Componenti</th><th colspan="2">Guasti (N.) I (%)</th></tr>
<tr><td>Trasformatori</td><td>245</td><td>30,1</td></tr>
<tr><td>TA – TV</td><td>167</td><td>20,5</td></tr>
<tr><td>IMS</td><td>98</td><td>12,0</td></tr>
<tr><td>Quadri</td><td>42</td><td>5,2</td></tr>
<tr><td>Vandalismi</td><td>50</td><td rowspan="3">32,2</td></tr>
<tr><td>Polluzione</td><td>110</td></tr>
<tr><td>Flora/fauna</td><td>102</td></tr>
<tr><td>TOTALE</td><td>814</td><td>100</td></tr>
</table>

Nota:

- **La tabella 2a pone in evidenza che il 71,2 % dei guasti (in neretto)** è diagnosticabile in fase di manutenzione ordinaria con l'identificazione dello stato superficiale, vedi tabella 1a e 1b.
- **La tabella 2b pone in evidenza che il 69,5 % dei guasti (in neretto)** è diagnosticabile in fase di manutenzione ordinaria con l'identificazione dello stato superficiale, vedi tabella 1a ed 1b.

4- All'esperienza tecnica umana (ispezione visiva) è sempre preferibile poter sostituire la medesima con strumentazione adeguata supportata da idonee procedure di lavoro condivise da più laboratori e verificate con sistemi di intercalibrazione condivisi possibilmente a livello internazionale.

5- Poter dimostrare attraverso metodi di misura condivisi e ben sperimentati che le tecniche di manutenzione proposti non nascondono controindicazioni, siano sempre affidabili e permettano di recuperare rapidamente gli investimenti effettuati, creando sicurezza operativa, degli impianti e dei lavoratori.

4.1 Componenti Media Tensione (MT)

La nostra analisi parte dai componenti MT perché più' numerosi e quindi più esposti alle problematiche superficiali.
In Tabella 3 è riportato un esempio di tutto questo e si dimostra come diverse tecniche diagnostiche siano già in discussione e condivise a livello internazionale.

Tabella 3 - Esempio di correlazione tra diverse tecniche diagnostiche ed il risultato di test fisico e chimici superficiali.
Materiale in prova: Biella poliestere Rossa A), B), C).

Tipologia di prova	Unità di misura	Esito della misura	Articoli scientifici di riferimento
Prova a 50Hz, Ur%>95%, tenuta x 30 s	(kV)	A) 41,5 B) 36 C) 13	Cesi: 77/12 Cesi 95/48 Cesi 2000
Idrofobicità (CESI)	(mN/m)	A) 31 B) 70 C) 82	36/166/CD
Glossmetro A) sul nuovo B) sullo sfarinato C) sul carbonizzato	(Gloss)	A) 40.2 B) 3,8 – 2 C) 0,4 – 0,3	Misure con Glossometro Noselab
Coordinate coloreCIELab (10^0) CIE 1964 Illuminante Standard =D65 Camp.Spettrale =400- 700 nm	L / a) / b)	A) L=37,154/ a)47.80/b)20.48 B) L=46,33-43,64 a)5,16-7,41 b)0,877- -1,16 C) L=26,40- 26,6 a)1,7-22,7 b)4,3-4,2	SIOF / / COLORE (vedi grafici)
Idrofobocità (STRI)	(N)	A) 1-2 B) 3-4 C) 6-7	36/166/CD

Nella stessa Tabella 3 si riportano anche i risultati inerenti allo stato superficiale di tre diverse bielle di comando montate normalmente insieme all'apparecchiatura che per la loro posizione chiave, rivestono un ruolo estremamente importante (ben l'87% dei guasti su tali apparecchiature si riferisce solo alle bielle di manovra e di comando).
Si pone anche l'attenzione sulle modalità che possono essere adottate per valutare l'opportunità di mantenere in esercizio un componente elettrico giunto alla fine della sua vita di progetto, inserendo le misure del colore come metodo diagnostico su IMS (interruttori di manovra sezionatori da 24 kV), per i quali sono ad oggi disponibili diverse tecniche quali il grado di idrofobicita (metodo quantitativo) che può efficacemente confrontarsi con i risultati ottenuti con prove elettriche come la tenuta dielettrica residua in ambiente umido**.**

La figura 1 a colori rappresenta:

1- Con A si intende la biella nuova tal quale (TQ).
2- Con B la biella in uno stato superficiale prossimo al fine vita. Questo stato superficiale si può raggiungere a seconda delle condizioni di esercizio dopo 3-7 anni di esercizio, ma il componente è ancora recuperabile con opportuna manutenzione (ad esempio con verniciatura con gomme siliconiche la si può estendere la sua residua ad oltre 20 anni).

3- Con C si presenta una biella deteriorata da scarica elettrica e non più recuperabile. Va sostituita e non si può ridare tensione dopo guasto.

Va ricordato che le valutazioni sul colore successivamente riportate si riferiscono a considerazioni eseguite alternativamente su materiali che se di colore chiaro invecchiando tendono allo scuro e se di colore scuro invecchiando tendono al chiaro.



A B C

Figura 1 - Bielle di manovra di IMS-24 kV da:

A – a magazzino TQ (Tal Quale), di riferimento.

B - con sfariamento superficiale, quasi a fine vita, situazione dopo 3-7anni di esercizio a secondo delle condizioni climatiche di esposizione.

C – biella carbonizzata dopo scarica, non recuperabile con tecniche manutentive, va sostituita.

La Figura 2 dimostra come è possibile eseguire la diagnostica delle superfici utilizzando dei normali spettro fotometri portatili, eseguendo le misure sulle bielle di comando di IMS.

Il colore della biella C carbonizzata è posizionabile solo in basso sui 5-10 nm. La biella B con effetto sfarinamento è posizionabile tra i 10 e 15 nm, limite di vita in cui è ancora possibile fare manutenzione.

Le curve rosso CSL e biella tal quale a magazzino (TQ) sono sovrapponibili solo perché la ricerca del colore è stata eseguita correttamente. La definizione di "corretto colore" è di estrema importanza perché anche l'aspetto estetico è un'importante parametro di qualità nel saper e poter giudicare le operazioni manutentive e gli interventi effettuati**.**

I cambiamenti di colore permettono di poter diagnosticare anche la presenza di possibili difettosità interne nei componenti MT. Infatti se internamente a componenti strategici come trasformatori di tensione e di corrente vi sono zone sedi di scariche parziali (SP), in queste zone si possono produrre esternamente elevati cambiamenti di colore.
La correlazione dell'informazione diagnostica del colore risulta ancore più interessante e convincente in quanto correlabile ad altre misure elettriche comparative (espresse in pC).

Alla luce di tutto questo si intravede come se da un lato si tenderebbe a proteggere le superfici esterne per non farle invecchiare da un altro lato queste protezioni se applicate a componenti non adeguatamente selezionati come esenti da scariche parziali, non sarebbero più diagnosticabili se le protezioni poste in superfici per la loro elevata qualità sarebbero in grado di proteggerli fino al punto di non permettere di evidenziare le difettosità interne.

Un altro interessante punto è quello di poter considerare di poter progettare con l'ausilio di adeguate strumentazioni il colore e riformularlo identico al campione Tal Quale allo scopo di poter mantenere in fase manutentiva elevatissimi standard qualitativi di immagine e di aspetto del componente trattato in fase manutentiva.

Anche in questo caso i materiali possibili da usare in manutenzione permettono estrapolazioni della vita presunta di esercizio ad oltre 20 anni, in assenza di manutenzione.

4.2 Componenti Alta Tensione (AT)

Analogamente agli isolamenti per interno anche gli isolamenti per esterno possono essere trattati nello stesso modo. È quindi possibile eseguire le medesime valutazioni superficiali, con le stesse tecniche di lettura con spettrofotometro superficiale sia in aree più deteriorate che in aree omogenee e mediare in base all'esperienza delle banche dati.
La Figura 4 evidenzia l'esperienza eseguita con spetrofotometro su sezione di isolamento AT, in poliestere vetro per esterno, di cui Figura 5 evidenzia le elevate differenze dei materiali all'aspetto visivo.

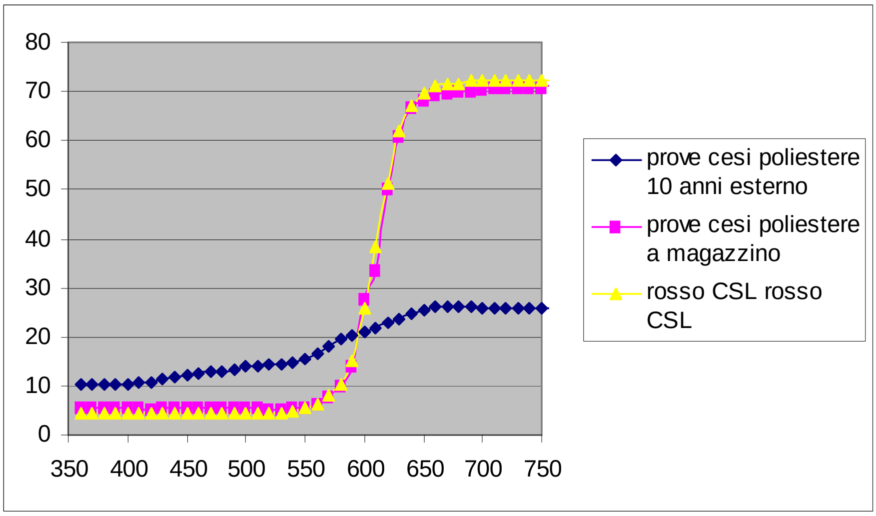


Figura 2 - Grafico di riflettanza spettrale di aste di comando di sezionatore IMS Media Tensione (MT) a diverso stadio degenerativo e conservativo e dopo manutenzione. Se la vita media di manufatto attuale è di 5-7 anni, con prodotti specifici dopo manutenzione può essere di oltre 20 anni..

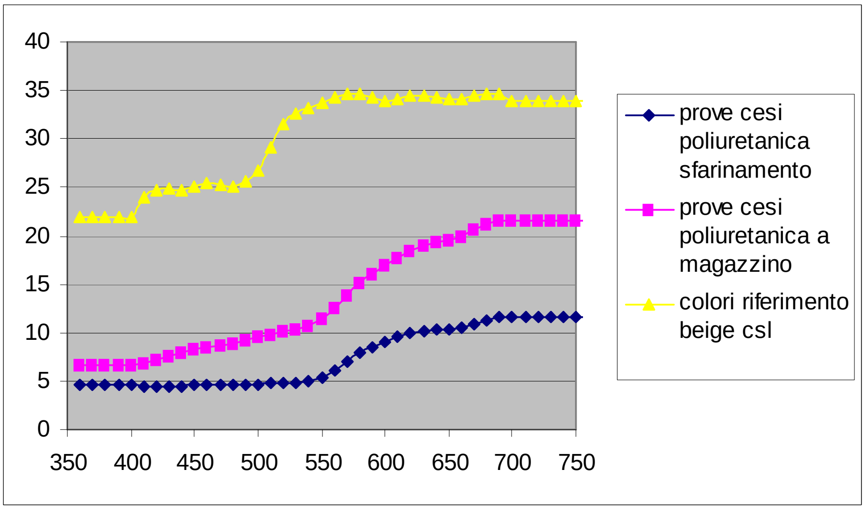


Figura 3- Grafico di riflettanza spettrale di componente elettrico (TA) in resina poliuretanica di colore marrone.

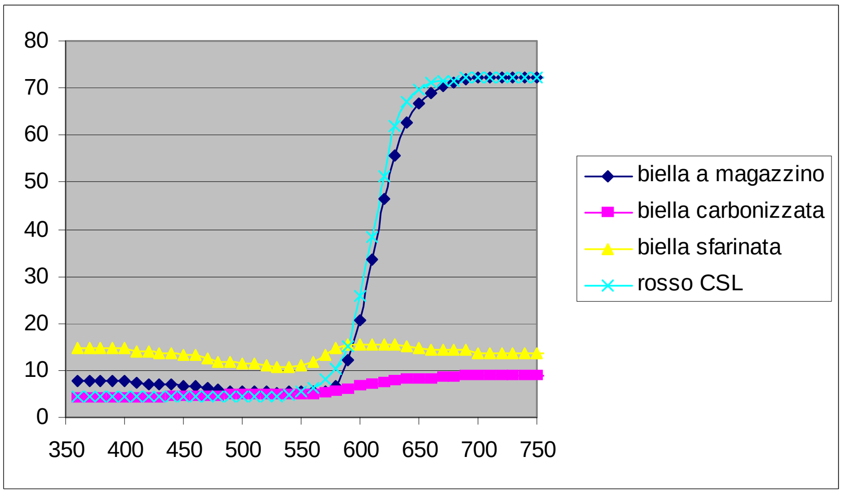


Figura 4 - Grafico di riflettanza spettrale di isolatori in resina poliestere da esterno in differente stato conservativo con materiale idoneo alla protezione con resistenza UVA di oltre 10 anni.
Anche la definizione di parametri di colore identici alla attuale produzione trovano impiego ed applicazione con le tecniche di analisi del colore.



Figura 5 - Isolatore portante 145 kV, dopo 5000 ore di ciclo d'invecchiamento CESI-ENEL, simulante oltre 7-10 anni di invecchiamento all'esterno, confrontato con il campione Tal Quale rappresentabile con prodotto siliconico rosso CSL-Silicones: vernice al silicone, formulato su richiesta di cui i grafici di Fig.4 sopra riportati.



Figura 6- Isolatore portante 145 kV, in ceramica rivestito con gomme siliconiche. Aspetto dopo 5000 ore di ciclo d'invecchiamento CESI-ENEL, simulante oltre 7-10 anni di invecchiamento all'esterno, colore Bianco Dow Corning: vernice al silicone.

L'elevata qualità dei materiali ad occhi nudo non è in grado di evidenziare il cambiamento di colore che invece è sempre e puntualmente diagnosticabile in termini quantitativi da uno spettrofotometro portatile, vedi figura 7, grafico di riflettanza spettrale di confronto tra materiali per uso manutentivo e di protezione per componenti elettrici di alta tensione, spessore massimo 400 micrometri di verniciatura.

La memoria si basa sui risultati di un'ampia sperimentazione effettuata al CESI, sia sulla tecnica di misurazione del colore spettrofotometrica applicata ad un campione tal quale prima e dopo un processo manutentiva.

La disponibilità di una tecnica idonea, affidabile, ripetitiva, verificata con prove di laboratorio ed economicamente verificata come quella della misurazione di uno spettro superficiale con strumentazione portatile in campo, permette valutazioni rapide e pronte con risparmi di tempi di analisi e di interventi decisionali rapidi.
La disponibilità di banche dati omnicomprensive messe a punto da istituti scientifici di ricerca come CESI, permettorno valutazioni decisionali ed operative direttamente in campo (cosa fare, come fare , che costi sostenere, in che tempi e con quanti risparmi economici…….), in grado di risolvere le emergenze più pressanti.

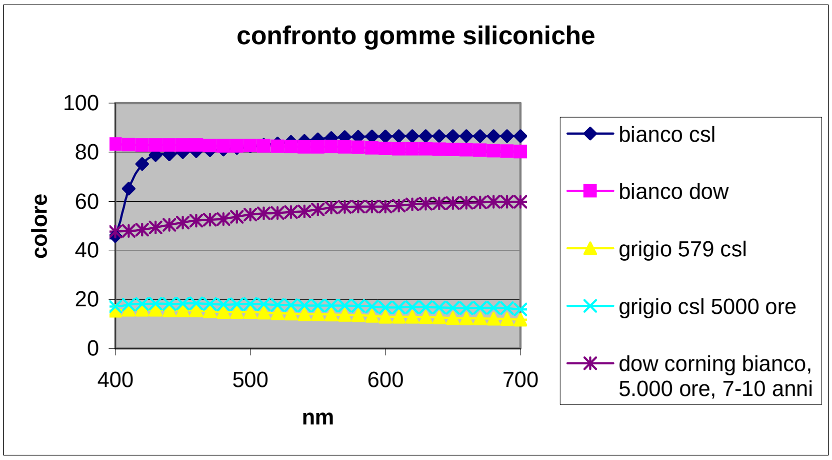


Figura 7 - grafici di riflettanza spettrale di confronto a diverso stadio di conservazioni di prodotti concorrenti da nuovo ad invecchiato basato sulla risposta del colore tra tal quale ed invecchiato.

5 Strumentazione utilizzata

L'obiettivo del lavoro che CESI ha svolto è stato quello di confrontare:

- apparecchiature diverse disponibili sul mercato
- tipologia delle risposte ottenute,
- elaborare le informazioni relative agli errori.

Rielaborare la possibile riqualificazione dei componenti sia in termini qualitativi che quantitativi con:

- il controllo di qualità in fase di produzione, immagazzinamento e vendita;
- la valutazione della variazione del colore durante l'invecchiamento di un componente in esercizio, con riferimento alle specifiche di fabbricazione certificata (ISO 9001);
- la valutazione della variazione del colore durante l'invecchiamento accelerato simulato in prove di laboratorio, e confronto con le condizioni di degradamento di esercizio.

Questo ultimo confronto è indispensabile per la corretta:

- simulazione delle condizioni esercizio e condizioni di laboratorio;
- confronto vita residua simulata ed attesa di progetto;

- tecniche di rigenerazione del componente dopo manutenzione, vita residua effettiva finale;
- la valutazione del colore per validare le procedure di manutenzione in termini qualitativi del processo manutentivo effettuato a conferma dell'avvenuto intervento.

Già negli anni 80 il sistema era stato adottato da CESI per la valutazione del colore di componenti elettrici di Bassa Tensione (BT). Venivano utilizzate coordinate CIELab, ed i controlli dovevano essere eseguiti solo su campioni di materiale asportati dal manufatto (prova distruttiva).
Esperienze dell'Enel nella scelta e nella definizione del colore "GRIGIO ENEL", per apparecchiature BT (vedi appendice 2 - Misure di colore su provini di materiali plastici per la Bassa Tensione).
Grazie all'evoluzione della tecnologia costruttiva delle apparecchiature oggi sono disponibili strumenti portatili auto alimentati che permettono controlli direttamente in campo (dalla produzione alla diagnostica in laboratorio ed in esercizio) e la diagnostica non è più invasiva e quindi più facilmente attuabile.
La strumentazione utilizzata per le ricerche del CESI consiste in strumenti portatili a sfera con caratteristiche seguenti:

- Geometria d/8, specularità inclusa/esclusa
- Lampada allo Xeno,
- Campo della misura spettrale da 400 a 700 nm, passo 10/20 nm
- Spazi colore: CIELab, LCh, ecc..
- Differenza di colore: ΔECIELab, CMC
- Osservatori Standard CIE 1931 (2^0) e CIE 1964 (10^0).
- Illuminanti Standard D65, A, ecc…

La trattazione di dettaglio tra l'esito di una elevata campagna di misure su componenti di media tensione (MT) da interno e da esterno d'alta tensione (AT) permettono di verificare di come sia stato possibile enunciare che:

- Nei componenti elettrici MT, la diagnostica del colore permette una corretta pianificazione della manutenzione
- <u>di tipo preventivo</u> in quanto se le variazioni del colore sono basate sull'appiattimento della curva di riflettanza del componente, il componente è facilmente ed economicamente mantenibile.
- <u>di tipo predittivo</u> (su condizione) in quanto se le variazioni del colore sono basate sul cambio di pendenza anche con lunghezza d'onda differente (a parità di componente), il componente va sostituito a breve e l'operazione di manutenzione non è più economicamente sostenibile.
- Nei componenti elettrici AT, la diagnostica del colore permette una corretta pianificazione della manutenzione.

- di tipo preventivo in quanto se le variazioni del colore sono basate sull'appiattimento della curva di riflettanza del componente, il componente è facilmente ed economicamente mantenibile.
- di tipo predittivo (su condizione) in quanto se le variazioni del colore sono basate sul cambio di pendenza anche con lunghezza d'onda differente (a parità di componente), il componente va mantenuto con speciali tecniche a breve allo scopo di contenere i costi di manutenzione che comunque sono superiori sempre alla sostituzione del singolo componente AT, oltre al problema di non riuscire magari a ritrovare lo stesso elemento sul mercato e dover poi procedere alla sostituzione di tutta una terna di componenti.

In conclusione la disponibilità di apparecchiature diagnostiche colorimetriche portatili è consolidata ed in grado di definire obbiettivamente la variazione del colore, indipendentemente dall'esperienza maturata dall'operatore.

CESI è quindi in grado di proporre sistemi esperti di analisi utilizzabili in esercizio per ottimizzare sia le tecniche manutentive che le analisi decisionali di intervento basate sulla esperienza di settore maturata in oltre 40 anni di presenza sul mercato nei componenti elettrici di bassa, media e di alta tensione.

La disponibilità di procedure manutentive messe a punto da CESI, validate dall'impiego di *strumentazioni presenti sul mercato permettono di effettuare in fase d'ispezione in campo una valutazione accurata in grado di certificare la necessità o meno di un intervento manutentivo ed in grado di attestare la valutazione delle operazioni manutentive effettuate in termini qualitativi.*

6 Ringraziamenti

Gli autori ringraziano la Direzione del CESI che ha permesso l'esecuzione della presente ricerca a proprio carico, nelle persone dell'Ing. Scarioni e d Ing. Buccanti.
Le Società Minolta Italia e Noselab per il prestito gratuito di tutta la strumentazione necessaria per i controlli in laboratorio ed in campo.
Le società CSL-Silicones Canada e della soc. Pfisterer per la fornitura di tutti i materiali siliconici ad alta tecnologia, fornendo anche specifiche colorazioni su richiesta del CESI che hanno permesso la pianificazione puntuale delle più' complesse operazioni di manutenzione e al messa a punto delle procedure operative di manutenzione.
Il gruppo di lavoro del SIOF e di calorimetria che ha preso in esame le proposte di CESI ed è tuttora impegnata a verificare la fattibilità di poter utilizzare le gomme siliconiche come standard di calibrazione internazionale per gli spettrofotometri fissi e portatili in alternativa alle piastrine di ceramica.

Misure di riflettanza ad angolo variabile: nuovo metodo per misure tra 0° e 90° e misure su spettrofotometro Lambda 900

PASQUALINO MADDALENA
INFM, Università di Napoli “Federico II”, Dipartimento di Scienze Fisiche, Napoli
pasmad@na.infn.it
ANTONIO PARRETTA
ENEA, Centro Ricerche Portici, Portici (Na)
parretta@portici.enea.it

Riassunto. Sono presentati e discussi due metodi innovativi per la misura ad angolo variabile del fattore di riflessione di una superficie piana. Il primo metodo, denominato “Differencing Reflection Method” (DRM), consente, in linea di principio, la misura del fattore di riflessione nell’intero intervallo angolare, 0°-90°. Il relativo riflettometro, realizzato all’ENEA, fa uso di una sfera integratrice di 40 cm di diametro. Il secondo metodo, realizzato all’Università di Napoli, è basato invece sull’uso di uno spettrofotometro commerciale, Perkin Elmer Lambda 900, opportunamente modificato per consentire le misure ad angolo variabile. Entrambi i metodi sono stati applicati alla misura delle perdite ottiche in luce diretta di campioni fotovoltaici.

1. Introduzione

La misura del fattore di riflessione, risolto nell’angolo di incidenza, riveste una particolare importanza nell’ambito della caratterizzazione ottica di superfici fotovoltaiche (FV) [1-4]. Il motivo principale risiede nel fatto che il dispositivo fotovoltaico (cella solare o modulo), quando è installato sul campo, è esposto a radiazione luminosa proveniente da diverse direzioni spaziali: la luce diretta del disco solare, la luce diffusa della volta celeste e la luce riflessa dal terreno (albedo). Ai fini della valutazione delle perdite ottiche cui è soggetto un dispositivo FV piano (non a concentrazione), è importante misurare sia il fattore di riflessione direzionale/emisferica, $R^{dh}(\theta)$, relativo a luce collimata incidente con angolo θ [1-4], che il fattore di riflessione emisferica/emisferica, R^{hh} [5, 6], relativo a luce diffusa isotropa, estesa ad un angolo solido di 2π sr (*d/h* e *h/h* stanno per *directional/hemispherical* e *hemisphericall/hemispherical*, rispettivamente). Tipicamente le misure sono fatte in luce monocromatica, ottenendo le grandezze $R^{dh}(\theta, \lambda)$, $R^{hh}(\lambda)$, o in luce bianca di spettro “*s*”, ottenendo le grandezze $R^{dh}(\theta, s)$ $R^{hh}(s)$. Le misure più significative per il fotovoltaico in assenza di concentrazione sono, naturalmente, quelle effettuate direttamente sul modulo o su celle incapsulate simili al modulo stesso dal punto di vista ottico. Anche nelle applicazioni fotovoltaiche a concentrazione, la cella solare è esposta a radiazione incidente a

vari angoli, seppur trattandosi, in questo caso, essenzialmente di luce diretta focalizzata. La focalizzazione, realizzata tramite lenti di Fresnel, specchi parabolici o coni di luce [7-10], comporta sempre, necessariamente, la divergenza del fascio di luce incidente, da 0.27°, corrispondenti alla divergenza della luce solare in ingresso al concentratore, fino a valori che possono raggiungere i 90° per l'angolo di uscita sul dispositivo, a seconda della concentrazione richiesta.

Nel presente lavoro focalizzeremo la nostra attenzione sulle sole perdite ottiche in luce collimata, presentando due metodi di misura del fattore di riflessione $R^{dh}(\theta)$. Il primo metodo, sviluppato all'ENEA nel 1999 [3,11], fa uso di un riflettometro di nuova concezione, con il quale il fattore di riflessione di piccoli campioni può essere misurato, in linea di principio, sull'intero intervallo angolare, 0°-90°. Il riflettometro è corredato di una sfera integratrice (SI) di 40 cm di diametro. Il secondo metodo, sviluppato all'Università di Napoli nel 2000, fa uso di uno spettrofotometro Lambda 900, opportunamente modificato per adattarlo a misure ad angolo variabile, ed è corredato di una doppia SI.

2. Misura convenzionale del fattore di riflessione risolto in angolo

Nel metodo convenzionale di misura del fattore di riflessione direzionale/emisferica (*d/h*), il fascio collimato di luce è interamente intercettato dalla superficie del campione ad un particolare angolo d'incidenza. Negli apparati predisposti per misure ad angolo variabile, la sorgente può essere diversamente orientata rispetto al campione mantenuto fisso (vedi Fig. 1a) [1], oppure il campione può essere ruotato rispetto ad una sorgente mantenuta fissa (vedi Fig. 1b) [2]. Nel primo caso il campione è affacciato alla finestra (w_2) della SI, che raccoglie ed integra la luce riflessa, mentre nel secondo caso il campione è posto al centro della SI stessa. La configurazione di Fig. 1a è adatta per misure su campioni di qualunque dimensione, ma è usata prevalentemente per misure su grandi campioni, quali i moduli fotovoltaici. In tal caso soltanto una porzione significativa della superficie del campione verrà illuminata, ad esempio, per un modulo FV, la parte centrale di una cella solare. La sorgente (l) verrà orientata verso una delle finestre d'ingresso, (wi), ciascuna predisposta per un particolare angolo d'incidenza. Le misure del fattore di riflessione saranno così ottenute a valori discreti dell'angolo d'incidenza, tipicamente ogni 10°. La configurazione di Fig. 1b è quella preferita per misure su piccoli campioni, come le celle solari. La sorgente di luce (l) è orientata stabilmente verso la finestra d'ingresso (w_1) e il campione (c), sorretto dal portacampioni (p), può essere ruotato con continuità attorno all'asse ξ e quindi orientato con continuità rispetto al fascio incidente.

Per entrambi i metodi discussi, e per effetto della sezione trasversale finita del fascio (dimensione lineare *d*), vi sarà un angolo limite, $\theta_L = \cos^{-1}(d/l)$, oltre il quale la misura perde di significato, perché una parte del fascio fuoriesce dall'area utile del campione, supposto di dimensione lineare *l* (vedi Fig. 2). Se la sorgente (l) è un laser ($d \sim 1$ mm), l'angolo limite sarà molto prossimo a 90° ($\theta_L \sim 85°$), mentre con

sorgenti a lampade, non è agevole focalizzare il fascio al di sotto di 5 mm, e quindi avremo $\theta_L \sim 60°$. Questo è un primo limite della tecnica attuale, che si manifesta in particolare nelle misure spettrali, dove è necessario lavorare con una sorgente in luce bianca filtrata. Un secondo limite scaturisce dal fatto che la variazione di angolo comporta un'estensione della regione illuminata del campione. Per campioni otticamente disomogenei questo fatto rende incongruenti le misure.

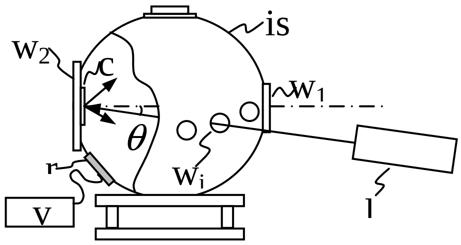


Fig. 1a. Apparato convenzionale per la misura del fattore di riflessione ad angolo variabile, in cui il campione è esterno alla sfera e la sorgente è orientata rispetto al campione [1].

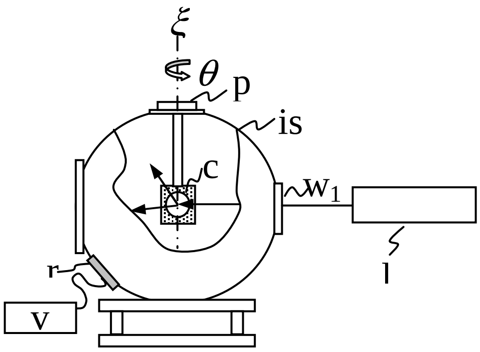


Fig. 1b. Apparato convenzionale per la misura del fattore di riflessione ad angolo variabile, in cui il campione è interno alla sfera ed è orientato rispetto alla sorgente [2].

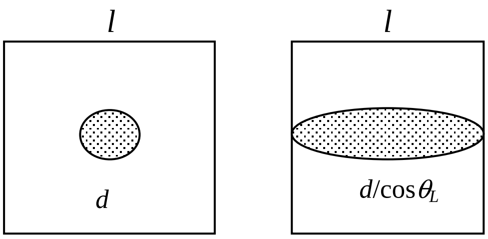


Fig. 2. A sinistra: fascio incidente normale alla superficie del campione. A destra: fascio incidente inclinato dell'angolo limite, θ_L, rispetto al campione.

In entrambi i metodi descritti, la misura si svolge confrontando il campione con standards di riflettanza calibrati e certificati a 8° di incidenza. Nella configurazione di Fig. 1b, campione e standard sono montati insieme sul portacampioni (p), su facce opposte, e quindi la misura sul campione all'angolo θ è agevolmente confrontata con quella sullo standard a 8°.

La riflettanza del campione, R_C (θ, λ), è data dalla semplice espressione:

$$R_C(\theta,\lambda) = R_S(8°,\lambda) \cdot \frac{I_C(\theta,\lambda)}{I_S(8°,\lambda)} \qquad (1)$$

dove I_C (θ, λ) e I_S (8°, λ) rappresentano le correnti misurate sul radiometro in corrispondenza del campione e dello standard, rispettivamente.

Nella configurazione di Fig. 1a, invece, sia il campione che lo standard sono misurati allo stesso angolo θ, e quindi è necessario conoscere la riflettanza dello standard tra 0° e 90°. L'espressione per la riflettanza del campione, R_C (θ, λ), diventa quindi, in prima approssimazione:

$$R_C\ (\theta,\lambda) \approx R_S\ (\theta,\lambda) \cdot \frac{I_C\ (\theta,\lambda)}{I_S\ (\theta,\lambda)} \qquad (2)$$

Tenendo conto poi dell'errore di sostituzione [12], ovvero dell'alterazione della riflettività media della parete interna della sfera per effetto della sostituzione del campione con lo standard, si perviene alla formula esatta per la riflettanza:

$$R_C\ (\theta,\lambda) = R_S\ (\theta,\lambda) \cdot \frac{I_C\ (\theta,\lambda)}{I_S\ (\theta,\lambda)} \cdot \frac{I'_S\ (\lambda\ )}{I'_C\ (\ \lambda\ )} \qquad (3)$$

dove I'_C (λ) e I'_S (λ) sono le correnti misurate col radiometro dirigendo il fascio contro la parete della sfera e mantenendo sulla finestra di misura una volta il campione e poi lo standard di riflettanza, rispettivamente.

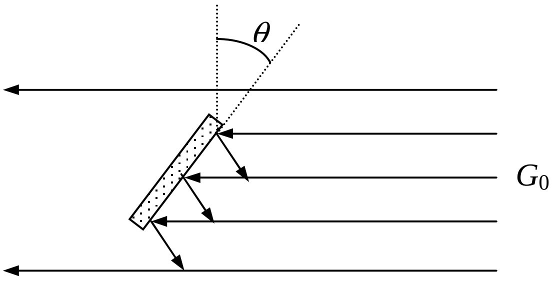
La problematica della misura della riflettanza spettrale degli standard verrà sviluppata nella seconda parte del lavoro, in cui si discuteranno le misure risolte in angolo sullo spettrofotometro Lambda 900.

3. DRM: metodo innovativo per la misura del fattore di riflessione risolto in angolo

3.1 Introduzione

Per eliminare alla base i limiti della tecnica attuale, discussi precedentemente, è sufficiente mantenere illuminata l'intera superficie del campione per qualsiasi angolo di incidenza, θ, da 0° a 90°. Questo può essere fatto preparando un fascio di luce parallelo ed uniforme, di sezione sufficientemente grande da illuminare l'intero campione. L'irradianza sul campione sarà, in tal caso, funzione dell'orientazione, e di questo se ne terrà conto in fase di elaborazione delle misure. In Fig. 3a il campione è mostrato orientato dell'angolo θ rispetto al fascio incidente. Per evitare di misurare la luce non intercettata dal campione, è

necessario poi predisporre un assorbitore al di là del campione stesso (vedi Fig.



$$G_{inc} = G_0 \cdot \cos\theta$$

Fig. 3a. Fase I: Illuminare l'intero campione con un fascio di luce parallelo e uniforme.

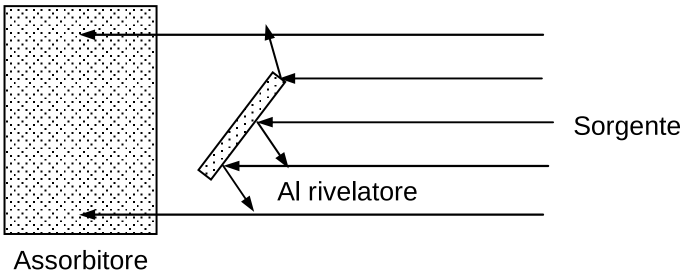


Fig. 3b. Fase II: Escludere dalla misura, assorbendola, tutta la luce non intercettata dal campione.

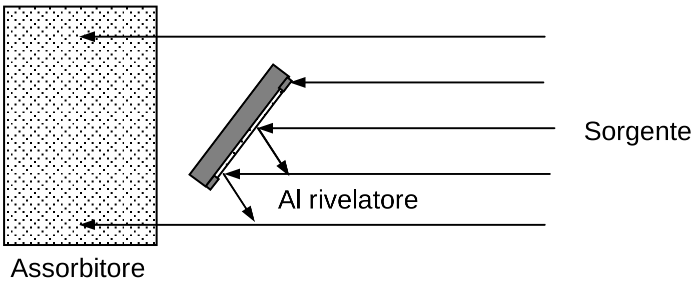


Fig. 3c. Fase III: Il campione è introdotto in una scatola nera e affacciato ad una sua finestra. La scatola nasconde i bordi del campione e quindi ne elimina la luce riflessa. La luce riflessa dal campione e dalla scatola è raccolta da una sfera integratrice e misurata con un fotodiodo, non mostrati nella figura.

3b). Il campione è quindi alloggiato all'interno di una scatola, che serve a sostenerlo e a delimitare, grazie ad un'opportuna finestra praticata su di essa, la superficie del campione esposta alla luce (vedi Fig. 3c). In tal modo la scatola impedisce che venga misurata anche la luce riflessa dai bordi del campione. Infine viene predisposta una sfera integratrice per raccogliere ed integrare tutta la luce riflessa, sia dalla scatola che dal campione, e misurarla tramite un sistema fotodiodo/radiometro.

I semplici schemi della Fig. 3 sono sufficienti per svolgere la teoria che sta alla base di questo metodo innovativo. Le particolarità costruttive dello strumento nella sua configurazione finale saranno mostrate e discusse in un paragrafo successivo.

3.2 Teoria della misura DRM

Per una scatola perfettamente assorbente, la teoria della misura risulta estremamente semplificata. Essendo la SI un dispositivo lineare, l'intensità della luce prodotta al suo interno e misurata dal sistema fotodiodo/radiometro, $I_C\,(\theta)$, risulta proporzionale alla potenza luminosa della luce riflessa dal campione all'angolo θ, $P_C\,(\theta)$, a sua volta proporzionale alla riflettanza del campione, $R_C\,(\theta)$:

$$I_C(\theta) = k \cdot P_C(\theta) = k \cdot G_0 \cdot \cos(\theta) \cdot S_F \cdot R_C(\theta) \tag{4}$$

dove:

G_0 = irradianza del fascio in ingresso;
S_F = superficie della finestra sulla scatola.

Tenendo conto che il sistema di rivelazione dell'intensità luminosa nella sfera, il sistema fotodiodo/radiometro, produce una corrente proporzionale a tale intensità, il simbolo $I\,(\theta)$ sarà usato indifferentemente per indicare l'intensità luminosa nella sfera o la corrente misurata corrispondente.
Per lo standard nella scatola, e solo nel caso teorico di scatola perfettamente assorbente, sarà sufficiente misurare l'intensità luminosa riferita a 8°:

$$I_S(8°) = k \cdot P_C(8°) = k \cdot G_0 \cdot \cos(8°) \cdot S_F \cdot R_S(8°) \tag{5}$$

Dal rapporto tra le espressioni (1) e (2) si ricava il fattore di riflessione incognito:

Per una scatola non perfettamente assorbente, saranno necessarie tre misure

$$R_C(\theta) = R_S(8°) \cdot \left[\frac{I_C(\theta)}{I_S(8°)}\right] \cdot \left[\frac{\cos(8°)}{\cos(\theta)}\right] \tag{6}$$

complete e distinte su tre campioni diversi. I tre campioni saranno il campione di test e due standard di riflettanza diversi, ma prossimi alla riflettanza del campione di test. Per ogni misura, la luce riflessa comprenderà sia quella riflessa dal campione che quella riflessa dalla scatola.
La misura sul campione di test darà:

$$I_C(\theta) = k \cdot G_0 \cdot [R_C(\theta) \cdot S_F \cdot \cos(\theta) + R_B(\theta) \cdot S_B(\theta)] \tag{7}$$

dove:

$R_B(\theta)$ = riflettanza della scatola;

$S_B(\theta)$ = area della sezione offerta dalla scatola al fascio incidente.

La misura sul primo standard darà:

$$I_{S1}(\theta) = k \cdot G_0 \cdot [R_{S1}(\theta) \cdot S_F \cdot \cos(\theta) + R_B(\theta) \cdot S_B(\theta)] \tag{8}$$

Sottraendo la Eq. (5) dalla Eq. (4) si ottiene:

$$\Delta I_{CS}(\theta) = I_C(\theta) - I_{S1}(\theta) = k \cdot G_0 \cdot S_F \cdot \cos(\theta) \cdot [R_C(\theta) - R_{S1}(\theta)] \tag{9}$$

La misura sul secondo standard darà:

$$I_{S2}(\theta) = k \cdot G_0 \cdot [R_{S2}(\theta) \cdot S_F \cdot \cos(\theta) + R_B(\theta) \cdot S_B(\theta)] \tag{8'}$$

Sottraendo la Eq. (8) dalla Eq. (8’) avremo:

$$\Delta I_{SS}(\theta) = I_{S2}(\theta) - I_{S1}(\theta) = k \cdot G_0 \cdot S_F \cdot \cos(\theta) \cdot [R_{S2}(\theta) - R_{S1}(\theta)] \tag{9'}$$

Dividendo tra loro le Eq. (9) e (9’) avremo:

$$\Delta I_{CS}(\theta) / \Delta I_{SS}(\theta) = \left[\frac{R_C(\theta) - R_{S1}(\theta)}{R_{S2}(\theta) - R_{S1}(\theta)} \right] \tag{10}$$

Da cui la riflettanza incognita del campione di test risulterà:

$$R_C(\theta, \lambda) = R_{S1}(\theta, \lambda) + \left(\frac{\Delta I_{CS}(\theta)}{\Delta I_{SS}(\theta)} \right) \cdot \left[R_{S2}(\theta, \lambda) - R_{S1}(\theta, \lambda) \right] \tag{11}$$

La denominazione DRM, assegnata al metodo di misura, sta per il termine inglese “Differencing Reflection Method”, ovvero metodo basato sulla differenza tra misure di riflettanza. In italiano il metodo potrebbe chiamarsi, anche se

impropriamente, MDR, ovvero “Metodo Differenziale per la misura della Riflettanza”.

Da quanto descritto in questo paragrafo, risulta che la misura del fattore di riflessione col metodo DRM richiede la conoscenza “preventiva” del fattore di riflessione degli standards nell’intero intervallo angolare, 0°-90°. Da questo punto di vista, il metodo DRM presenta le stesse esigenze del metodo “convenzionale” descritto nella Fig. 1a, e quindi anche per esso si applica la necessità di misurare “a priori” la $R^{dh}(\theta, \lambda)$, degli standard. Nel paragrafo dedicato allo spettrofotometro Lambda 900, verrà discusso in dettaglio il metodo per la misurazione del fattore di riflessione ad angolo variabile degli standard.

3.3 Il riflettometro DRM

L’apparato o riflettometro DRM, nella sua configurazione per misure di riflettanza spettrale, è schematizzato nelle Figg. 4a e 4b [3, 11]. La sorgente di luce bianca (l) emette un fascio collimato, filtrato da (f), che attraversa, senza intercettare, la porta (w1) della sfera integratrice (is). La scatola (b) con il campione in misura (c) è fissata al portacampioni (p), libero di ruotare attorno all’asse verticale “ξ”. Se il portacampioni (p) è sollevato (vedi Fig. 4a), il fascio attraversa indisturbato la sfera e giunge al cilindro (a), dove viene completamente assorbito. In condizioni di misura (vedi Fig. 4b), il portacampioni (p) è calato completamente all’interno della sfera e la scatola (b), con il campione (c), si trova esattamente al centro della sfera (is). L’intensità luminosa all’interno della sfera (is) è misurata tramite il fotodiodo (r) collegato con il radiometro (v). Tipicamente la sorgente (l) è una lampada QTH (Quartz Tungsten Halogen) o ad arco, a seconda dell’intervallo spettrale di interesse (NIR o VIS, rispettivamente), (f) è un filtro interferenziale per misure spettrali discrete o un monocromatore per misure con variazioni continue della lunghezza d’onda.

Per misure spettrali (r) può essere un fotodiodo e (v) un voltmetro o lock-in. In quest’ultimo caso, il fascio tra (f) e (w_1) dovrà essere modulato con un chopper. Nella misura della riflettanza di celle solari, essendo l’intensità della luce riflessa relativamente bassa, il sistema a lock-in è consigliabile. Per misure in luce bianca, o comunque non monocromatica con ampio intervallo di lunghezze d’onda, è necessario impiegare un fotorivelatore piroelettrico che assicura una risposta spettrale piatta (tipicamente la risposta è estesa fino ai 2500 nm). Il portacampioni è provvisto di una testa goniometrica (h) sulla quale si legge la sua posizione angolare, ovvero quella della scatola. La costruzione della scatola è il punto più delicato dell’apparecchiatura, in quanto essa si deve adattare bene alle dimensioni sia del campione in esame che dello standard, deve essere altamente assorbente e deve essere realizzata, nella parte frontale, con una parete sottile al fine di ridurre al minimo gli ombreggiamenti sulla superficie del campione. Inoltre, il portacampioni (p) deve essere rivestito di $BaSO_4$ in tutta la sua superficie che si affaccia

all'interno della sfera, al fine di massimizzare l'intensità luminosa

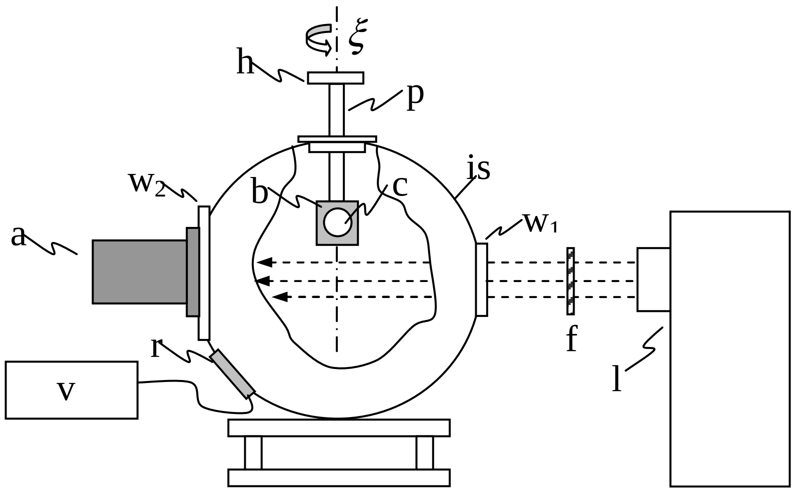


Fig. 4a. Riflettometro DRM. Il portacampione (p), insieme alla scatola (b) ed al campione (c), sono sollevati durante la fase di preparazione del fascio d'ingresso, che deve attraversare indisturbato la sfera (is) ed essere completamente assorbito dall'assorbitore (a).

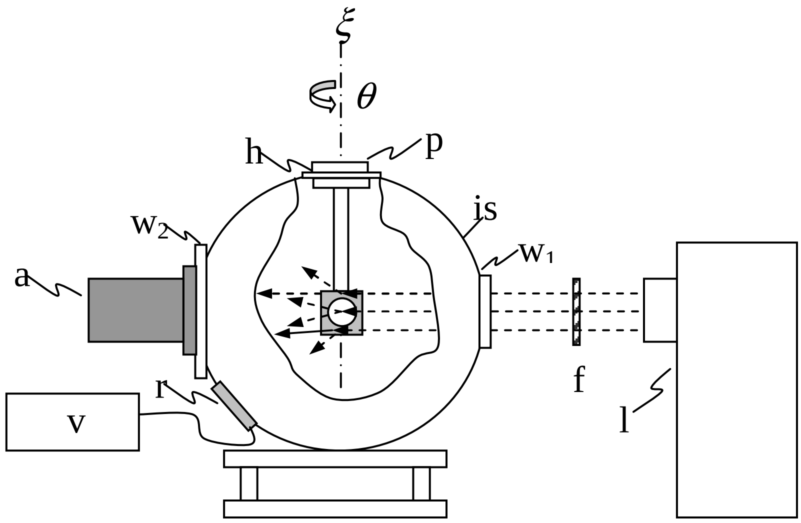


Fig. 4b. Riflettometro DRM durante la misura di riflettanza. La scatola (b) ed il campione (c) si trovano ora al centro della sfera integratrice (is) e sono illuminati dal fascio incidente. Parte del fascio, quello più periferico, continua ad essere assorbito da (a).

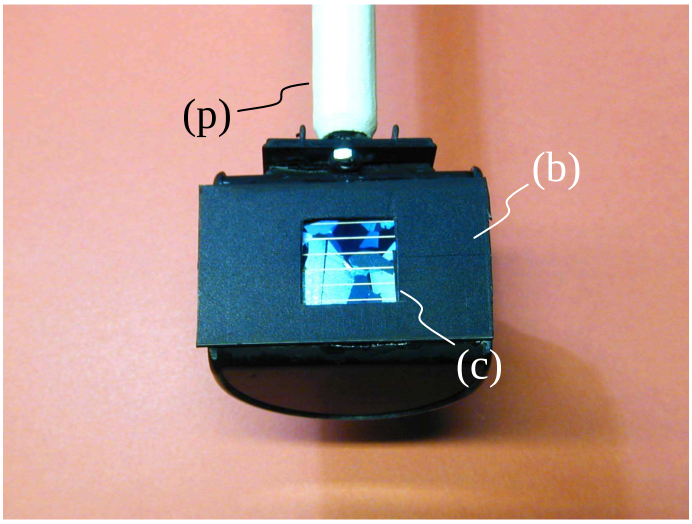


Fig. 5. Foto della scatola (b). La scatola è rivestita di una vernice nera opaca, mentre il gambo del portacampioni (p) è bianco e con proprietà riflettive di tipo diffusivo. La foto mostra una cella solare (c) di silicio multicristallino, ricoperta di uno strato antiriflesso di colore blu.

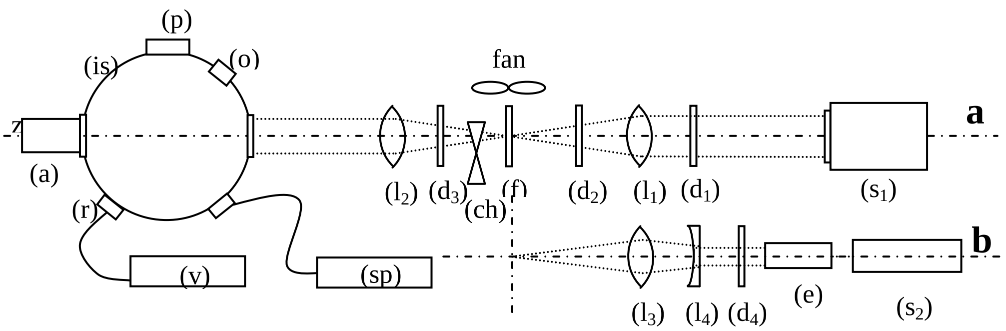


Fig. 6. Configurazione sperimentale dell'apparato DRM allestito per misure di: a) riflettanza spettrale con sorgente a lampada (s_1); b) riflettanza in luce monocromatica con sorgente laser (s_2). In a) è mostrato anche lo spettrometro (sp), impiegato nelle misure di spettro in luce bianca. In b) è necessario usare un "beam expander" (e) per allargare il fascio in uscita dal laser (s_2).
Simbologia: (a) assorbitore; (ch) chopper; (d) diaframma; (e) espansore di fascio; (f) filtro; (is) sfera integratrice; (l) lente; (o) oblò; (p) portacampioni; (r) fotorivelatore; (s) sorgente; (v) voltmetro o lock-in.

all'interno della sfera stessa. La foto di una scatola, molto artigianale, contenente un cella solare al silicio multicristallino, è mostrata in Fig. 5. Le dimensioni lineari della cella sono di 2 cm. Sono stati usati come campioni di riferimento gli standard di riflettanza di luce diffusa della Labsphere, di 1.25" di diametro. Due di questi riferimenti, al 5% e al 10% nominali, sono sufficienti per investigare un largo spettro di campioni fotovoltaici.

Uno schema dettagliato del riflettometro DRM costruito in ENEA è riportato in Fig. 6a,b. La sfera integratrice, di fabbricazione MACAM Photometrics, ha un diametro di 40 cm. In Fig. 6a, è mostrato il particolare dell'ottica impiegata con una sorgente a lampada QTH. Il fascio collimato della sorgente (s_1) è focalizzato da (l_1) sul filtro interferenziale (f), disposto su una ruota portafiltri, e di nuovo collimato dalla lente (l_2) prima dell'ingresso nella sfera. In Fig. 6b, è mostrata invece l'ottica impiegata con una sorgente laser. Alcune foto del riflettometro DRM sono mostrate nelle Figg. 7a-c.

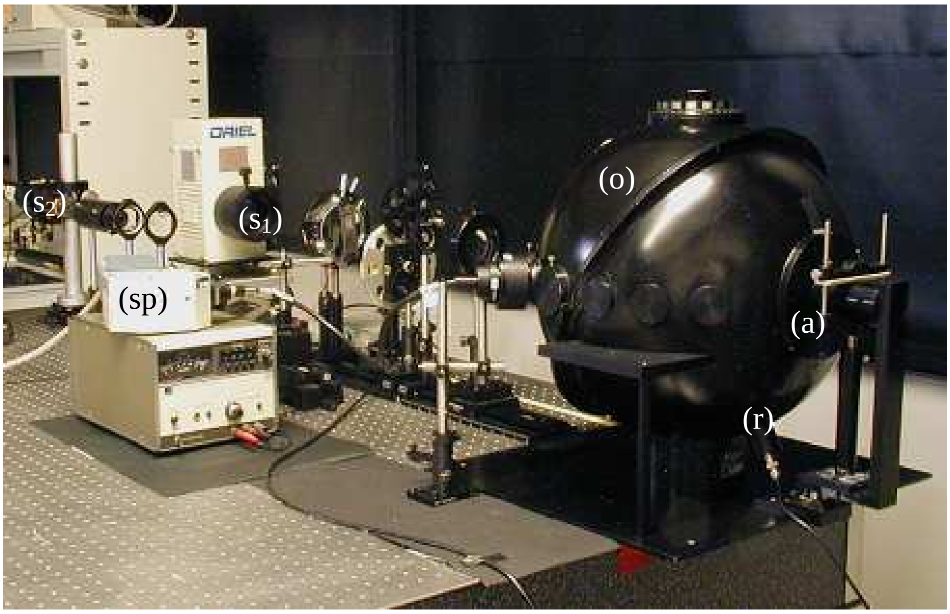


Fig. 7a. Vista generale del riflettometro DRM. La foto mostra la configurazione sperimentale riprodotta schematicamente in Fig. 6. La strumentazione elettronica è posta in un rack separato.

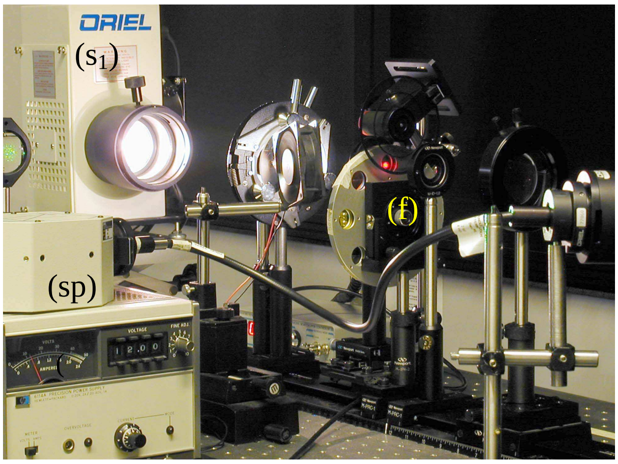


Fig. 7b. Particolare della sorgente a lampada (s_1) e della componentistica ottica impiegata nel riflettometro DRM.

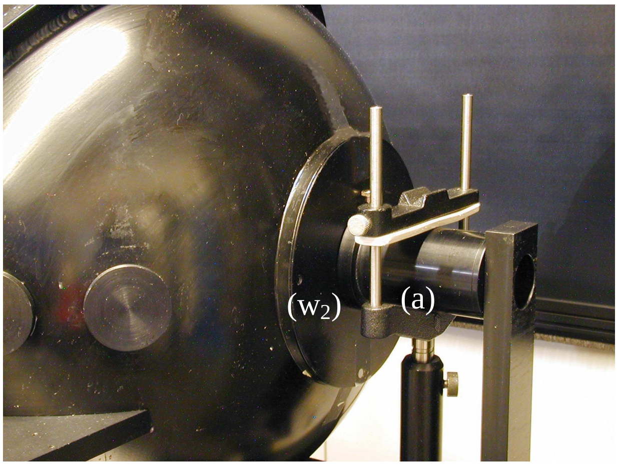


Fig. 7c. Particolare della finestra d'uscita del fascio (w_2) e del cilindro assorbitore (a).

3.4 Test di validità del metodo DRM

Il metodo DRM è stato validato da misure in luce monocromatica con $\lambda \sim 650$ nm, usando tre standard "grigi" della Labsphere: SRS-02-010, SRS-05-010, SRS-10-010, con fattore di riflessione nominale 2%, 5% e 10%, rispettivamente. Essi, per brevità, saranno chiamati S02, S05 e S10, rispettivamente. Il fattore di riflessione totale emisferica a $\theta = 8°$, ovvero $R^{dh}(8°, \lambda)$, si ricava dalle tavole di calibrazione degli stessi campioni per l'intervallo di lunghezza d'onda 250-2500 nm, ad intervalli di 50 nm.

Per applicare il metodo DRM, è stato necessario misurare, separatamente, il fattore di riflessione dei tre standard da 0° a 90° circa. Essendo stato il metodo DRM sviluppato prima della messa a punto delle misure sul Lambda 900, le misure sugli standard sono state effettuate col metodo di Fig. 1b, impiegando un laser He-Ne da 20 mW e con λ=633 nm. Come già detto, l'uso di un laser consente di avvicinare i 90° d'incidenza. Il fattore di riflessione dei tre standard, misurato con il laser, è mostrato in Fig. 8. Esso risulta abbastanza indipendente dall'angolo, anche se non del tutto come ci si aspetterebbe per un diffusore ideale [13]. Il fattore di riflessione dei tra campioni cresce leggermente con l'angolo, in misura relativa maggiore al crescere del corrispondente valore nominale. Le leggere protuberanze che si notano sulle curve non dipendono dai campioni, ma dai disturbi prodotti sulla misura dalla presenza, sulla superficie interna della sfera, di zone scure come i bordi delle finestre.

I tre standard della Labsphere sono stati successivamente misurati al riflettometro DRM. A tal fine, è stato impiegato un filtro interferenziale di lunghezza d'onda nominale di 650 nm e larghezza di banda di 70 nm. Sono state misurate quindi le intensità $I_{S1}(\theta, 650)$, $I_{S2}(\theta, 650)$, $I_{S3}(\theta, 650)$, descritte dall'Eq. (8) e corrispondenti alla corrente, in nA, misurata sul lock-in per i tre rispettivi standard. I risultati sono mostrati in Fig. 9. Le curve di corrente mostrano un andamento tipico della misura DRM, e cioè un primo tratto pressoché costante, in cui l'effetto decrescente della funzione $\cos(\theta)$ è bilanciato dalla tipica crescita del fattore di riflessione con l'angolo, segue un tratto crescente in cui domina la crescita del fattore di riflessione ed infine un tratto decrescente in cui domina la funzione $\cos(\theta)$. In una regione intermedia si produce un massimo di corrente, in corrispondenza dell'angolo θ_M. Si trova facilmente che il valore di θ_M soddisfa l'espressione:

$$tg\,\theta_M \approx R'_S(\theta) / R_S(\theta) \tag{12}$$

dove $R'_S(\theta)$ è la derivata di $R_S(\theta)$.

Le curve di corrente DRM appaiono molto regolari, contrariamente alle misure in luce laser di Fig. 8. Esse appaiono meno sensibili alle disuniformità dell'intorno e meno affette da fluttuazioni statistiche della misura. La validazione del metodo DRM è stata condotta trattando S05 come il campione incognito e S02 e S10 come gli standard di riferimento. Impiegando quindi i dati di corrente DRM dei tre standard e i dati del fattore di riflessione dei due standard S02 e S10, il fattore di riflessione DRM del campione S05 è stato ricavato applicando l'Eq. (11). Esso è mostrato in Fig. 10, assieme alla precedente misura effettuata con il laser. L'accordo è soddisfacente, anche se necessita di ulteriori conferme, e rappresenta un primo test positivo di validità del metodo DRM.

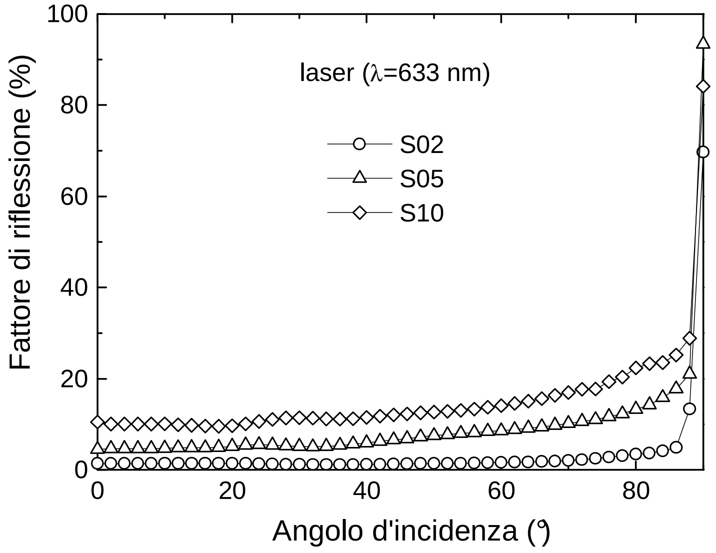


Fig. 8. Fattore di riflessione direzionale/emisferica, $R^{dh}(\theta, 633)$, dei tre standard di riferimento della Labsphere, S02, S05 e S10, misurate con il metodo del laser (vedi Fig. 1b).

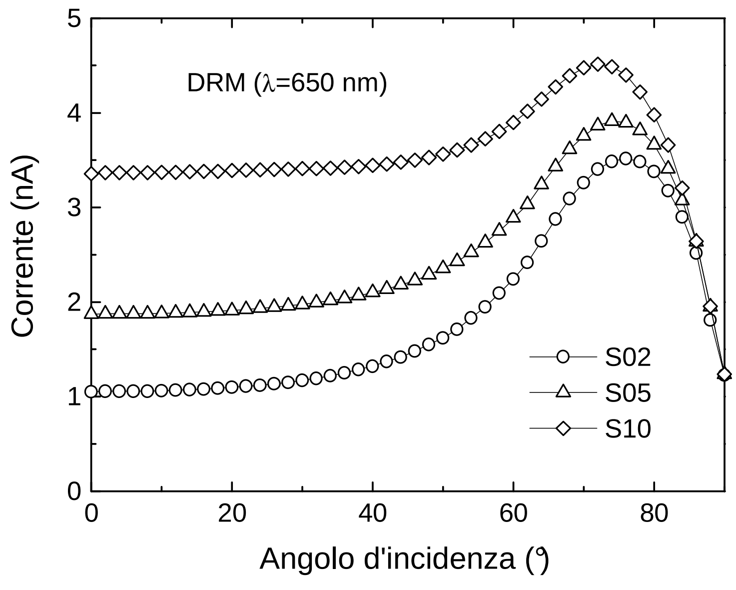


Fig. 9. Curve di corrente misurata con il lock-in per i tre standard di riflettanza della Labsphere, S02, S05 e S10, secondo il metodo DRM.

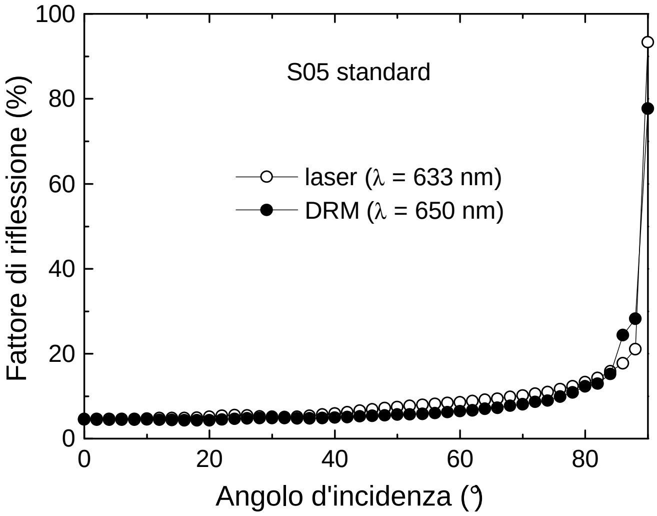


Fig. 10. Confronto tra il fattore di riflessione direzionale/emisferica del campione S05, ricavato col metodo DRM, e quello ricavato col metodo tradizionale in luce laser, illustrato in Fig. 1b. Il metodo DRM è stato applicato impiegando gli standard S02 e S10 come riferimenti ed lo standard S05 come campione incognito. Le due misure sono state effettuate a lunghezze d'onda lievemente differenti.

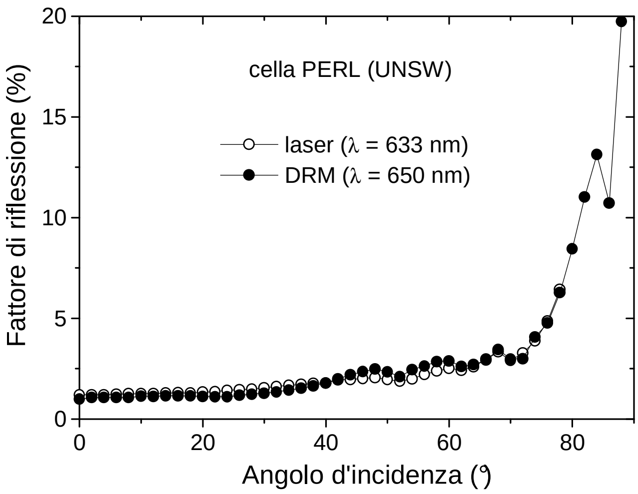


Fig. 11. Confronto tra il fattore di riflessione direzionale/emisferica di un campione di cella solare al silicio monocristallino, ricavato col metodo DRM, e quello ricavato col metodo tradizionale in luce laser, illustrato in Fig. 1b. L'accordo tra le due misure risulta, in questo caso, estremamente soddisfacente.

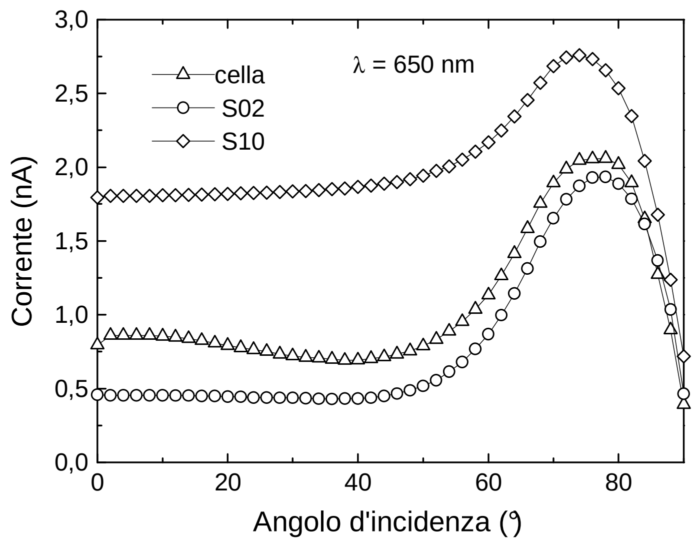


Fig. 12. Curve di corrente misurata con il lock-in sui due standard di riflettanza S02 e S10 e su una cella al silicio multicristallino, secondo il metodo DRM.

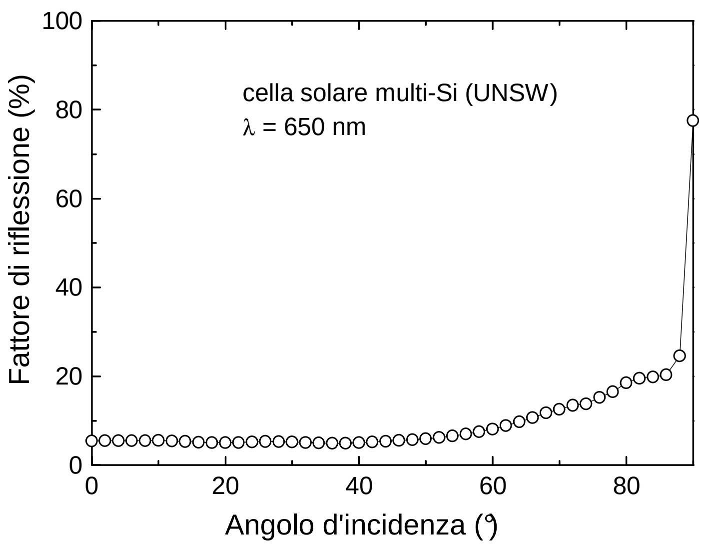


Fig. 13. Fattore di riflessione direzionale/emisferica di un campione di cella solare al silicio multicristallino (UNSW), ricavato col metodo DRM.

I risultati di un altro test di confronto tra misura laser e misura DRM sono riportati in Fig. 11. In questo caso si tratta di una cella solare al silicio monocristallino. L'accordo, nell'intervallo 0°-80° in cui sono disponibili i dati della misura laser, risulta qui estremamente soddisfacente e convalida il metodo.

Ulteriori misure sono state effettuate su diverse celle solari ad alta efficienza. Ne riportiamo qui una significativa ottenuta su una cella con testurizzazione "a nido d'ape", realizzata dalla UNSW (University of New South Wales) di Sydney. La corrente misurata sulla cella e sugli standard S02 e S10 è mostrata in Fig. 12, mentre la curva del fattore di riflessione DRM della cella è mostrata in Fig. 13.

3.5 Analisi degli errori per il metodo DRM

La presenza dell'assorbitore (a) nella sfera (is) (vedi Figg. 4 e 6), può indurre un piccolo errore nella misura per alti valori dell'angolo θ. Come si può notare in Fig. 14a, infatti, in corrispondenza dell'angolo θ_L la superficie del campione entra nella vista dell'assorbitore. Per angoli $\theta > \theta_L$, quindi, una frazione della luce diffusa dal campione, anziché essere rivelata da (r), è assorbita dall'assorbitore (a). Si trova facilmente che:

$$\theta_L = \cos^{-1}(d_A / d_S) \tag{13}$$

dove d_A e d_S sono i diametri della base del cilindro e della sfera, rispettivamente. Essendo, nel caso attuale, d_A = 4.5 cm e d_S = 40 cm, l'angolo limite assume il valore di θ_L = 84°, molto prossimo a 90°. La frazione di luce assorbita da (a), in realtà, è molto piccola se il campione è un buon diffusore di luce, come di solito accade per le celle solari con la superficie testurizzata. Trattandosi di campioni diffusivi, d'altra parte, ci si aspetta che la stessa frazione di luce diffusa sia assorbita da (a) in presenza dello standard di riflettanza diffusa, con un impatto minimo quindi sulla precisione delle misure. La situazione cambia con campioni speculari, per i quali deve essere definito un nuovo angolo limite. Come è mostrato in Fig. 15b, infatti, con questo tipo di campioni l'angolo limite effettivo, θ'_L, è più alto di θ_L e vale precisamente:

$$\theta'_L = \theta_L + \frac{(\pi/2 - \theta_L)}{2} = \theta_L/2 + \pi/4 = \frac{\cos^{-1}(d_A / d_S)}{2} + \pi/4 \tag{14}$$

Nel caso attuale, con $\theta_L \sim 84°$, troviamo $\theta'_L \sim 87°$, anch'esso molto prossimo a 90°. Questo tipo d'errore può essere definitivamente minimizzato riducendo il più possibile d_A rispetto a d_S. Questo implica la preparazione di un fascio di luce collimata, all'ingresso della sfera, con una sezione solo leggermente più grande delle dimensioni della scatola e la riduzione al minimo del diametro

dell'assorbitore, compatibilmente con l'assorbimento dell'intero fascio, quando il campione è sollevato.

Un'altra fonte di errore ad alti angoli d'incidenza è l'effetto di ombreggiamento prodotto sul campione dalla parete frontale della scatola. Esso può essere minimizzato realizzando la parete molto sottile. L'influenza dell'effetto di ombreggiamento sulla precisione delle misure è comunque minimizzato dal fatto che la zona di ombreggiamento è la stessa sul campione e sullo standard.

L'analisi dell'accuratezza delle misure DRM risente della mancanza in letteratura di valori calibrati di riflettanza diffusa risolta in angolo. Le curve del fattore di riflessione degli standard Labsphere, quali ottenute alle misure con laser, rappresentano i soli riferimenti per le nostre misure DRM.

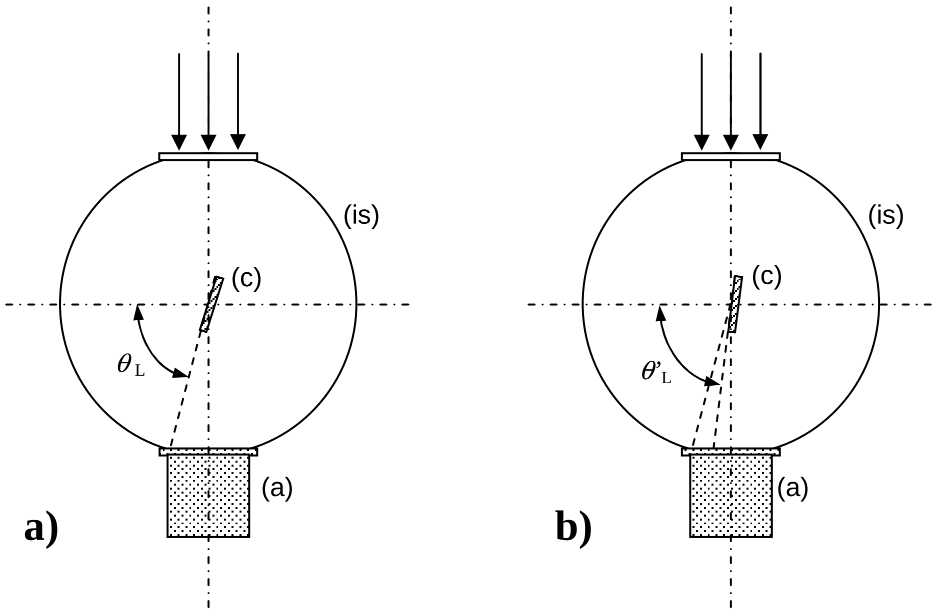


Fig. 14. (a) Schema dell'apparato DRM con il campione orientato all'angolo d'incidenza limite θ_L, in corrispondenza del quale l'assorbitore inizia a vedere la faccia del campione. (b) Schema dell'apparato DRM con il campione orientato all'angolo d'incidenza limite θ'_L, in corrispondenza del quale l'assorbitore (a) inizia a vedere il raggio speculare riflesso dal campione.

L'errore da assegnare al valore del fattore di riflessione DRM $R_C(\theta, \lambda)$ (vedi Eq. (11)), deriva dalla propagazione degli errori sui tre valori di corrente DRM, I_C, I_{S1} e I_{S2} (vedi Eq. (7), (8) e (8')), sulle due misure del fattore di riflessione degli standard, R_{S1} e R_{S2}, e sull'angolo θ. Gli errori sistematici sull'angolo sono stati eliminati calibrando il goniometro sulla componente speculare del campione. Per avere una stima della propagazione degli errori DRM, abbiamo supposto

trascurabili gli errori sui valori del fattore di riflessione di riferimento, R_{S1} e R_{S2}. Imponendo poi l'approssimazione realistica:

$$R_{S2}(\theta) \approx 2R_{S1}(\theta)\,; \qquad R_C(\theta) \approx [R_{S1}(\theta) + R_{S2}(\theta)] / 2 \qquad (15)$$

si trova la seguente stima per l'errore relativo su $R_C(\theta)$:

$$\Delta R_C(\theta) / R_C(\theta) \approx 6\,[R_{S1}(\theta)]^2\,[\Delta I_C(\theta) / \Delta I_{S1}(\theta)] \qquad (16)$$

Esso risulta molto più piccolo dell'errore relativo sulla corrente DRM, se si prende per $R_{S1}(\theta)$ il valore 5×10^{-2} (5%).

La differenza trovata tra misure DRM e misure al laser (vedi Figg. 10 e 11) possono essere spiegate allora come dovute alla presenza di errori sistematici, come quelli discussi precedentemente.

4. Misure allo spettrofotometro Lambda 900

Per poter applicare il metodo DRM, è richiesta la conoscenza delle proprietà di riflettanza degli standard usati, in funzione sia della lunghezza d'onda che dell'angolo di incidenza. Ciò comporta la misura di $R^{dh}(\theta)$ degli standard col metodo tradizionale. Questo è un punto delicato se si tiene conto che il raggiungimento dei 90° è facile con un laser, meno con sorgenti a lampada. D'altra parte, l'uso di sorgenti a lampada, come quelle di uno spettrofotometro, non presenta problemi quando si tratta di variare la lunghezza d'onda.

In prima approssimazione, si può ritenere che questi standard conservino le proprietà di riflettanza, che possiedono ad 8°, anche per altri angoli di incidenza. Ciò rappresenta, in qualche modo, una scelta forzata, dal momento che tutti gli spettrometri permettono la realizzazione di misure di riflettanza all'angolo fisso di incidenza di 8°. Tutti i certificati di calibrazione degli standard si riferiscono, infatti, a questo angolo.

Allo scopo di estendere la conoscenza del fattore di riflessione degli standard anche ad altri angoli di incidenza, in questo lavoro vengono riportate le variazioni del fattore di riflettanza per alcuni standard di riflettanza diffusa in Spectralon della Labsphere. La tecnica proposta e l'apparato sperimentale ad essa corrispondente permettono di caratterizzare una qualunque generica superficie come mostrato nel seguito.

4.1 Descrizione del sistema

Come già detto, gli spettrometri moderni non permettono misure di riflettanza ad angolo variabile: questa difficoltà è stata da noi superata dotando uno

spettrometro di una sfera integratrice, disegnata per la realizzazione di misure ad angolo di incidenza variabile.

Il progetto di questa sfera integratrice deriva dall'apparato già messo a punto ed estensivamente usato presso l'ENEA per le misure in riflettanza e trasmittanza ad angolo variabile in celle fotovoltaiche e pannelli solari [2]. Il principio è illustrato in Figura 1b ed è già stato discusso in precedenza. Nell'ipotesi in cui la risposta del rivelatore sia lineare con la irradianza prodotta nella sfera, il fattore di riflessione $R_C(\vartheta, \lambda)$ è dato dalla Eq. 1. L'apparato, inoltre, è configurato in modo tale da permettere misure del fattore di riflessione a lunghezze d'onda ed angoli variabili (da 0° a 75° con una lampada QTH, fino ad un massimo di 88° con un fascio laser).

Per accoppiare i vantaggi di uno spettrometro commerciale (facile selezione della sorgente luminosa, uso di luce ad elevato grado di monocromaticità, uso di fasci di riferimento) alla flessibilità della sfera integratrice della Fig. 1b, abbiamo equipaggiato uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900 con una piccola sfera integratrice di 15 cm di diametro, realizzata in maniera concettualmente simile a quella della Fig. 1b.

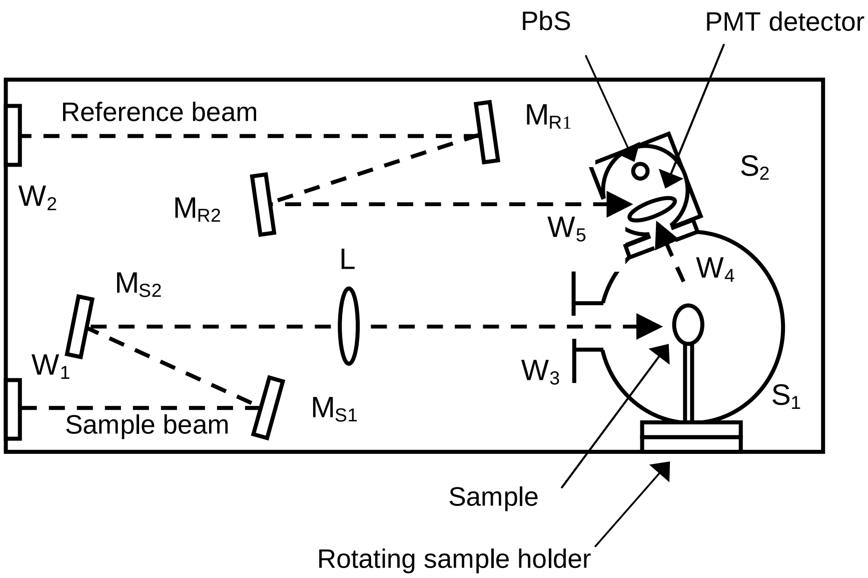


Fig. 15. Schema dell'apparato predisposto nel vano di misura dello spettrofotometro per le misure del fattore di riflessione.

La Perkin Elmer e la Labsphere, infatti, hanno sviluppato una dotazione di accessori per lo spettrometro UV/Vis/NIR Lambda 900. Con l'uso di questi accessori è possibile configurare lo strumento in varie geometrie di illuminazione e

raccolta della luce. L'accessorio principale è un banco ottico che, con l'uso di specchi, lenti, diaframmi e sfere integratrici, può essere configurato per misure in riflessione e/o trasmissione sui campioni più diversi. Combinando in maniera opportuna gli accessori abbiamo realizzato il sistema mostrato in Fig. 15; esso rappresenta un sistema in grado di stimare i valori di $R(\vartheta, \lambda)$, con λ nell'intervallo spettrale UV/Vis/NIR, per una generica superficie.

Lo spettrometro è basato su un sistema ottico a doppio raggio [14]. Sia il raggio che incide sul campione ("*Sample beam*") che il raggio di riferimento ("*Reference beam*") sono inviati al sistema attraverso le finestre W_1 e W_2. Il raggio che incide sul campione è intercettato dai due specchi M_{S1} e M_{S2} per essere focalizzato dalla lente di quarzo L al centro della sfera S_1. La sfera è della MACAM Photometrics, ha un diametro di circa 150 mm ed ha un rivestimento interno diffondente di $BaSO_4$. Da un lato, a 90° rispetto alla direzione del raggio incidente, la sfera monta un portacampione, dotato di stadio di rotazione, che mantiene il campione al centro della sfera stessa. Ruotando il portacampione attorno al suo asse, è possibile variare l'angolo di incidenza della radiazione incidente sulla superficie del campione. Parte della luce irradiata all'interno di S_1 penetra, attraverso la finestra W_4, in una seconda sfera integratrice S_2, del diametro di circa 60 mm, della Labsphere. Questa seconda sfera monta due rivelatori: il primo è un rivelatore termostatato a semiconduttore (PbS) per il vicino infrarosso; il secondo un fotomoltiplicatore per la rivelazione nell'ultravioletto e nel visibile. Anche la seconda sfera è rivestita internamente di materiale altamente diffondente (Spectralon). Il raggio di riferimento, infine, penetra all'interno di S_2 attraverso la finestra W_5. L'intero banco ottico, con i suoi componenti, è interamente alloggiato all'interno di una scatola metallica per proteggere il sistema ottico da sorgenti luminose esterne di disturbo.

4.2 Descrizione dei campioni studiati

Il sistema descritto è stato usato per la determinazione delle proprietà di riflettanza, per differenti angoli di incidenza, nell'intervallo spettrale UV/Vis/NIR, di un set di standard di riflessione diffusa in Spectralon della Labsphere. I campioni hanno forma circolare con una superficie del diametro di 1,25 pollici. Il materiale di base per questi campioni è lo Spectralon. Gli standard bianchi di diffusione in Spectralon hanno il valore di riflettanza diffusa più alto di qualsiasi altra sostanza [15]. Questi standard hanno lunga durata, sono chimicamente inerti, sono lavabili ed hanno un fattore di riflessione diffusa 8°/emisferica dal 95% al 99%; per di più, l'andamento spettrale è piatto nell'intervallo UV/Vis/NIR. Per le nostre misure abbiamo scelto standard con i seguenti valori nominali del fattore di riflessione: 99%, 80%, 60%, 40%, 20%, 10%, 5%. Le curve di calibrazione per $\vartheta = 8°$, nell'intervallo spettrale 250-2200 nm, sono mostrate in Fig. 16. I dati sono stati forniti dal Reflectance Spectroscopy Laboratory della Labsphere; essi sono stati da noi usati per calcolare i valori di $R(\vartheta,\lambda)$ per ogni standard.

4.3 Procedura di misura di $R(\vartheta, \lambda)$

Prima di passare alla fase di misura vera e propria, è stato necessario allineare il sistema. E' infatti necessario conoscere la posizione angolare del portacampione alla quale la luce incide normalmente sul campione. A tal fine, abbiamo montato uno specchio sul supporto ed abbiamo inviato su di esso il fascio proveniente da un laser He:Ne e parallelo al banco ottico, osservando la sua riflessione speculare. La posizione per la quale il raggio riflesso si sovrappone a quello incidente rappresenta la posizione corrispondente a 0° per l'angolo di incidenza.

Di norma, la procedura di misura prevede l'acquisizione di uno spettro del campione di riferimento, che fornisce la curva di calibrazione rispetto alla quale viene normalizzato lo spettro del campione in esame. Nella nostra elaborazione dei dati, invece, abbiamo ricavato i valori di $R(\vartheta,, \lambda)$ usando come riferimento i valori riportati in Fig. 16. Supponiamo, infatti, di aver registrato una curva di calibrazione $\chi_c(\lambda)$ usando un campione di riferimento. A questo punto, inseriamo nella sfera S_1 il campione *s* del set di standard, in modo tale che la luce incida su di esso a un angolo ϑ = 8°. Indichiamo con $\chi_s(8°, \lambda)$ la curva, relativa a $\chi_c(\lambda)$, ottenuta dal processo di acquisizione dello spettro in questa configurazione.

Sia $\Gamma_s(8°, \lambda)$ la curva di Fig. 16 corrispondente a *s*. Possiamo, allora, semplicemente riferire $\chi_s(8°, \lambda)$ a Γ_s (8°, λ) scrivendo

$$R_s(8°, \lambda) = [\ \chi_s(8°, \lambda) / \chi_s(8°, \lambda)]\ \Gamma_s(8°, \lambda) \qquad (17)$$

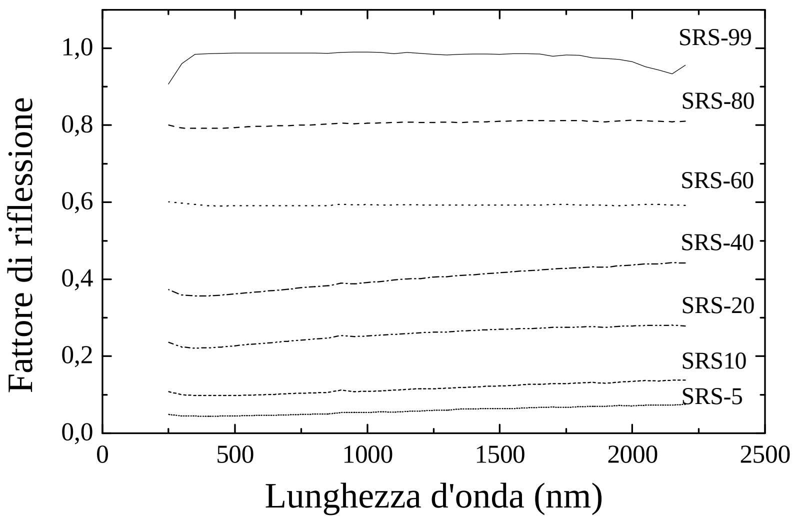


Fig. 16. Fattore di riflessione, a 8° d'incidenza, per i differenti standard di riflessione diffusa in Spectralon.

Ora, ruotiamo il portacampioni in modo che sia ϑ il nuovo angolo di incidenza. Alla fine del nuovo processo di acquisizione, otteniamo $\chi_s(\vartheta, \lambda)$. In virtù della Eq. 1 possiamo affermare che:

$$R_s(\vartheta, \lambda) = [\chi_s(\vartheta, \lambda) / \chi_s(8°, \lambda)]\ \Gamma_s(8°, \lambda). \qquad (18)$$

In questo modo, le curve per i diversi valori di ϑ, sono tutte riferite alla curva certificata $\Gamma_s(8°, \lambda)$ indipendentemente da $\chi_c(\lambda)$.

Il massimo valore raggiungibile di ϑ dipende sia dalle dimensioni del campione che da quelle trasversali del fascio incidente sulla superficie del campione. Il fascio è tipicamente focalizzato sotto forma di una sottile lamina luminosa normale all'asse rotante del portacampioni. E' facile mostrare che, se d è la semilarghezza della lamina luminosa e D il raggio della superficie circolare del campione, allora il massimo valore per l'angolo di incidenza è:

$$\vartheta_{max} = \text{arctg}\ (D / d). \qquad (19)$$

4.4 Risultati e loro discussione

La Fig. 17 mostra le curve di $R(\vartheta, \lambda)$ per lo standard SRS-20, ad angoli di incidenza di 20°, 30°, 40°, 60°, 70°, 78°. L'intervallo spettrale esplorato va da 250 nm a 2200 nm.

Nelle nostre misure le dimensioni del fascio luminoso sulla superficie dei campioni investigati erano di 1mm in larghezza e 7 mm in altezza. Queste dimensioni hanno permesso di effettuare le misure fino ad un angolo di incidenza di 78°. Usando un diaframma, sarebbe, in principio, possibile ridurre le dimensioni trasverse del fascio incidente superando questo limite. Purtroppo questo significherebbe ridurre la potenza incidente con conseguente riduzione del segnale rilevato e, quindi, del rapporto segnale/rumore. Questo avviene, soprattutto, per i campioni meno riflettenti.

L'andamento mostrato in Fig. 17 è comune a tutti gli standard esaminati. Osservando le curve in figura, è possibile notare come lo standard SRS-20 mostri, all'aumentare di ϑ, un generale aumento in $R(\lambda)$ a tutte le lunghezze d'onda, particolarmente nell'intervallo spettrale dell'UV/Vis.

E' da tenere presente che il sistema adottato è suscettibile di miglioramenti. Infatti, poiché la sfera S_1 non è stata progettata esclusivamente per queste misure, è stato necessario ricorrere all'uso di una seconda sfera per l'alloggiamento dei rivelatori e la misura del raggio di riferimento. Il sistema sicuramente guadagnerebbe in sensibilità e facilità di montaggio se i rivelatori fossero posizionati all'interno della sfera principale, contenente i campioni in esame.

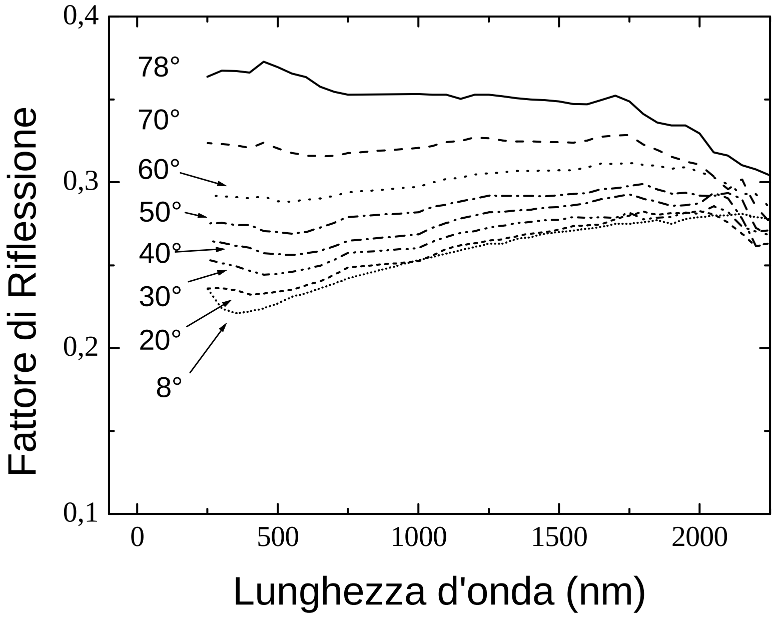


Fig. 17. Fattore di riflessione per lo standard di riflessione diffusa in Spectralon SRS - 20.

4.5 Conclusioni

Due aspetti sono, soprattutto, da evidenziare in questo lavoro. Il primo riguarda l'analisi delle proprietà di riflettanza angolare degli standard SRS prodotti dalla Labsphere. Questi sono risultati non reperibili in letteratura e che nessuno spettrometro commerciale è in grado di fornire in maniera semplice. I risultati presentati evidenziano come il fattore di riflessione degli standard non sia indipendente dall'angolo di incidenza. Le correzioni quantitative stimate dalla misura non sono trascurabili, per cui si può concludere che l'approssimazione di riflettanza costante, spesso usata nelle tecniche di analisi delle perdite ottiche di materiali fotovoltaici, sia troppo forte, principalmente per grandi angoli di incidenza.

Il secondo aspetto riguarda la composizione di un sistema ottico per misure relative UV/Vis/NIR del fattore di riflessione totale direzionale/emisferica ad angoli di incidenza variabili. Il sistema più avanzato di accessori per spettroscopia in riflettanza, prodotto Perkin Elmer e Labsphere, non permette tali misure. La tecnica da noi proposta, invece, si può applicare allo studio di qualunque

superficie, più o meno diffondente. Solo le dimensioni della sfera limitano le massime dimensioni permesse per i campioni. Queste ultime limitano, infine, il massimo angolo ϑ, a cui è ancora possibile effettuare una misura.

Conclusioni generali sulle misure ad angolo variabile

Sono stati presentati due metodi di misura del fattore di riflessione direzionale/emisferica di un campione piano. Il primo è un metodo innovativo che è stato applicato con successo alla misura delle perdite ottiche in luce diretta di materiali e dispositivi fotovoltaici. Il metodo è denominato DRM (Differencing Reflection Method), in quanto si basa sulla differenza di misure del fattore di riflessione. Il primo aspetto innovativo di questo metodo consiste nel fatto che tutta la superficie del campione è illuminata. Nei metodi tradizionali, la regione illuminata del campione aumenta all'aumentare dell'angolo d'incidenza. Di conseguenza, col metodo DRM, è possibile caratterizzare con precisione le proprietà di campioni otticamente disomogenei. Il secondo aspetto innovativo discende automaticamente dal primo e consiste nel fatto che la variazione dell'angolo d'incidenza del fascio è estesa all'intero intervallo angolare, 0°-90°, non essendo essa vincolata dalle proprietà geometriche del fascio stesso o del campione, come avviene nei metodi tradizionali.

La seconda parte di questo lavoro mostra come misure ottiche risolte in angolo si possano realizzare a partire da uno spettrofotometro commerciale, per la precisione il Lambda 900 della Perkin Elmer, modificando opportunamente la sua configurazione di base e corredandolo di opportune sfere integratrici e fotorivelatori. Con questo apparato sono state studiate le proprietà ottiche di una serie di standard di riflettanza della Labsphere nell'intervallo spettrale UV/Vis/NIR, 250-2200 nm. Pur essendo il metodo di misura di tipo convenzionale, è stato possibile estendere l'angolo d'incidenza fino a circa 80°, mostrando in tal modo come le proprietà ottiche risolte in angolo di standard di riflettanza diffusa si discostino sensibilmente da quelle di un diffusore ideale (lambertiano). Questi risultati sono direttamente trasferibili al metodo DRM, il quale richiede, per la sua piena operatività, la conoscenza del fattore di riflessione risolto in angolo per una serie completa di standard di riflettanza diffusa.

Riferimenti

[1] A. Parretta, A. Sarno and H. Yakubu, "Non-destructive Optical Characterization of Photovoltaic Modules by an Integrating Spehere. Part I: Mono-Si Modules", *Optics Communications*, **161** (1999) 297-309.

[2] A. Parretta, A. Sarno, P. Tortora, H. Yakubu, P. Maddalena, J. Zhao, A. Wang, "Angle-dependent Reflectance and Transmittance Measurements on Photovoltaic Materials and Solar Cells", *Optics Communications*, **172** (1999) 139-151.

[3] A. Parretta, P. Grillo, P. Tortora and P. Maddalena, “Method for Measurement of the Directional / Hemispherical Reflectance of Photovoltaic Devices”, *Optics Communications*, **186** (2000) 1-14.
[4] P. Maddalena, A. Parretta, A. Sarno and P. Tortora, “Novel Techniques for the Optical Characterization of Photovoltaic Materials and Devices”, *Optics and Lasers in Engineering*, in stampa.
[5] A. Parretta, H. Yakubu, F. Ferrazza, “Method for Measurement of the Hemispherical / Hemispherical Reflectance of Photovoltaic Devices”, *Optics Communications*, **194** (2001) 17-32.
[6] A. Parretta, H. Yakubu, F. Ferrazza, P.P. Altermatt, M.A. Green and J. Zhao, “Measurements of Optical Loss at Diffuse Light of Photovoltaic Modules”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, in stampa.
[7] M. Hein et al., “Characterisation of a 25% High-Efficiency Fresnel Lens Module with GaInP/GaInAs Dual-Junction Concentrator Solar Cells”, *17th EC-PVSEC*, Munich, Germany, 22-26 October 2001.
[8] E.C. Boes and A. Luque, “Photovoltaic Concentrator Technology”, in “*Renewable Energy, Sources for Fuels and Electricity*”, Chapter 8, Ed. By T.B. Johansson et al., Island Press, 1993.
[9] “Renewable Energy Technology Characterizations”, *U.S. Department of Energy and EPRI, TR-109496*, Topical Report, December 1997.
[10] W.T. Welford and R. Winston, “*The Optics of Nonimaging Concentrators*”, Academic Press, 1978.
[11] A. Parretta, A. Sarno, P. Tortora, “Apparecchio e metodo per la misura differenziale della riflettanza di una superficie”, Patent Application N. RM 99 A 000656, 25 October 1999.
[12] A. Maccari, M. Montecchi, F. Truppo, M. Zinzi, *Applied Optics* **37** (1998) 51-56.
[13] G. Kortum, “Reflectance Spectroscopy, Principles, Methods, Applications”, Springer-Verlag, 1969, p. 28.
[14] Lambda 900 UV/Vis/NIR Spectrometer Installation Maintenance System Description, 1995 Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH.
[15] Diffuse Reflectance Coatings and Materials, *Labsphere 1997 Catalog I*.

Lo spazio OSA-UCS e la formulazione dei coloranti

IRENE BORTOLOTTI
Studio Sviluppo SW, via Madama 36, 44100 Ferrara

1. Il problema

Con formulazione dei coloranti si intende la definizione delle concentrazioni dei pigmenti e dei coloranti idonee a produrre una vernice, a tingere un tessuto, a colorare una superficie, ecc. con un colore il più possibile uguale a quello di un campione assegnato. Il colore in questi casi è ottenuto per sintesi sottrattiva ed è dovuto all'assorbimento della radiazione da parte delle sostanze coloranti che contribuiscono a definire la riflettanza e la trasmittanza dei corpi.

Una buona formulazione del colore deve essere in grado di agire essenzialmente sia sulla chiarezza che sulla tinta e sulla croma del colore.

Il numero ottimale di coloranti da utilizzare è considerato di norma 4, più in generale esso può variare da 2 a 6, tenendo presente che meno di quattro coloranti può dare problemi di accettabilità della formulazione e più di 4 in generale produce un indesiderato aumento dei costi.

Tipicamente quindi i coloranti consistono in un bianco, un nero e due pigmenti colorati: il bianco e il nero sono utilizzati per il controllo della chiarezza (lightness) e della croma, i pigmenti colorati per la messa a punto della corrispondenza in termini di tinta (hue).

Utilizzando le caratteristiche colorimetriche dei coloranti di base e i dati di riflettanza del campione da riprodurre mediante opportune elaborazioni numeriche si ottengono le concentrazioni con cui i vari componenti scelti devono partecipare alla formula per ottenere una miscela il più possibile prossima al campione assegnato. Frequentemente la prima "ricetta" trovata non produce un risultato sufficiente e si deve procedere alla sua correzione, che deve operare però in aggiunta, per non sprecare la miscela iniziale; ciò può portare a delle miscele finali che sarebbero di peso totale eccessivo, al punto da rendere più economico lo scarto dei risultati precedenti.

2. Le basi teoriche

Nella nostra indagine sulle tecniche di formulazione abbiamo concentrato l'attenzione sui mezzi torbidi ad alto spessore ottico ed in particolare sulle vernici che possono essere considerate per la maggior parte mezzi torbidi otticamente spessi. Il modello più diffuso per tali mezzi è quello cosiddetto a due flussi proposto da Kubelka e Munk, schematizzato nelle equazioni di Kubelka-Munk, dalla cosiddetta "correzione di Saunderson" e dalla "legge di miscelazione" di Kubelka-Munk.

Le equazioni di Kubelka-Munk descrivono il comportamento della radiazione elettromagnetica all'interno del mezzo colorato, considerando solo la diffusione opposta al flusso incidente, approssimazione coerente con gli ordini di grandezza considerati:

$$K_{mix}(\lambda_j)/S_{mix}(\lambda_j) = [1-R_\infty(\lambda_j)]^2/[2R_\infty(\lambda_j)]$$

ove $K(\lambda)$ = coefficiente di assorbimento
$S(\lambda)$ = coefficiente di diffusione
$R_\infty(\lambda)$ = riflettanza limite dello strato

La correzione di Saunderson permette di tener conto nelle formule anche dei fenomeni di riflessione dovuti alla superficie di separazione tra i due mezzi, aria e strato coprente:

$$R(\lambda) = [R'(\lambda) - k\rho_0(\lambda)] / [(1-\rho_0(\lambda))(1-\rho_j(\lambda)) + \rho_j(\lambda)R'(\lambda) - k\,\rho_0(\lambda)\,\rho_j(\lambda)]$$

ove $R(\lambda)$, $R'(\lambda)$= riflettanza interna e misurata
$\rho_0(\lambda)$, $\rho_j(\lambda)$ = riflettanze di Fresnel
$k = cost.$ (1 se specularità inclusa e 0 se esclusa)

La legge di miscelazione di Kubelka-Munk fornisce il legame tra le caratteristiche di assorbimento e di diffusione dei singoli coloranti e quelle della miscela risultante:

$$K_{mix}(\lambda_j)/S_{mix}(\lambda_j) = S_i[c_iK_i(\lambda_j)]/S_i[c_iS_{ii}(\lambda_j)] \quad \text{con} \quad \Sigma_i\, c_i = 1$$

Da tali relazioni si ricavano dei sistemi di equazioni in genere sovradeterminati, ai quali possono essere applicate diverse tecniche algoritmiche, ad esempio la classica procedura di Gall-Allen. Molte di esse però tendono a ricondursi a metodi di soluzioni di sistemi di equazioni lineari, che soffrono del fatto che le matrici in gioco sono sovente mal condizionate e di esse è difficile prevedere a priori il condizionamento.

Abbiamo quindi cercato un nuovo approccio algoritmico focalizzando la nostra attenzione essenzialmente su due problemi principali: la precisione nel raggiungimento dell'obbiettivo e la propagazione degli errori dovuti alla approssimazione del modello.

3. Problema I: la precisione

Una buona formulazione del colore deve essere in grado di agire essenzialmente sia sulla chiarezza che sulla tinta e sulla croma del colore; l'obbiettivo è raggiunto quando il campione realizzato con la formula calcolata ha una distanza minima dal campione originario in uno spazio del colore a scale uniformi.

Per poter valutare correttamente l'avvicinamento all'obbiettivo, è necessario che la soglia e scelta come tolleranza non sia influenzata dal punto dello spazio colore che si vuole raggiungere.

Quindi è necessario che lo spazio colore sia uniforme. Abbiamo perciò adottato lo spazio OSA ucs sia per la valutazione della bontà dei campioni realizzati che per l'impostazione delle procedure algoritmiche di formulazione.

Tutte le procedure sono state svolte parallelamente sia nello spazio OSA ucs che nello spazio CIELAB per poter operare dei confronti e avere conferma della scelta effettuata.

4. Problema II: la propagazione dell'errore

Abbiamo in input: le riflettanze $R(\lambda)$ del campione da riprodurre, affette dal solo errore di misura; i coefficienti di assorbimento e di diffusione ($K_i(\lambda)$, $S_i(\lambda)$) dei coloranti da utilizzare, affetti dalla propagazione dell'errore di misura dei campioni utilizzati per calcolarli e dall'approssimazione operata tramite l'algoritmo di calcolo utilizzato. Abbiamo invece in output: le concentrazioni $c_i(R, K, S)$ dei coloranti da utilizzare.

Le coppie (K, S) sono le maggiori responsabili dell'imprecisione delle c_i, quindi si presentano due alternative di approccio al problema: ottimizziamo al massimo il calcolo delle (K, S) per ridurre il più possibile l'errore in input oppure utilizziamo tecniche di formulazione che propaghino poco e lentamente l'errore dei dati in input. La seconda opzione ci è parsa la più corretta come primo approccio, non escludendo in seguito la possibilità di affrontare anche la seconda per migliorare ulteriormente i risultati, ma a livello di perfezionamento e non di risoluzione. La nostra posizione in pratica consiste nella considerazione che se si trova un algoritmo in grado di funzionare in modo più che soddisfacente con dati affetti da errore non trascurabile, a maggior ragione esso avrà una buona resa su di un input più preciso.

5. La nuova tecnica proposta

L'ottimizzazione colorimetrica viene ottenuta mediante un metodo incrementale del tipo a discesa sequenziale più rapida (steepest descent) introducendo delle variazioni sulle concentrazioni c_i per ridurre la distanza teorica tra il colore ottenuto e quello del campione valutati in uno spazio di colore a scale uniformi.

I metodi incrementali sono molto diffusi tra le tecniche algoritmiche: sono utilizzati ad es. in computer grafica per la generazione veloce di profili di curve analiticamente note, in data compression per la ricostruzione di dati trasmessi, in

analisi numerica per la generazione di numeri random, in ricerca operativa per i problemi di minimizzazione, ecc. Il metodo a discesa sequenziale è utilizzato per la minimizzazione di funzioni a più variabili.

Lo schema portante è semplice, meno la sua implementazione concreta che deve tenere conto delle caratteristiche globali dello specifico problema da risolvere:

Partendo da una approssimazione, più o meno buona, del punto di minimo (x_1^0, x_2^0, ... , x_m^0) di una funzione a più variabili $F(x_1, x_2, ... , x_m)$, si considera la funzione di una sola variabile $F(x_1, x_2^0, ... , x_m^0)$ e si ricava un punto x_1^1, realizzante il suo minimo. Basandosi ora su tale ulteriore approssimazione (x_1^1, x_2^0, ... , x_m^0) si trova la successiva nel medesimo modo passando alla seguente variabile indipendente x_2, e così via fino alla m-sima variabile indipendente si costruisce un primo percorso P^0, P^1, ..., P^m di avvicinamento nello spazio R^m al punto di minimo P^*. Il processo si ripete ciclicamente fino al raggiungimento della precisione voluta. Ragionando geometricamente il calcolo di x_k provoca lo spostamento sulla retta parallelamente all'asse x_k fino al punto che realizza su tale retta il minimo valore di $F(x) = c$. Questo punto non sarà altro che il punto di contatto tra tale retta e e la linea di livello $F(x) = c$.

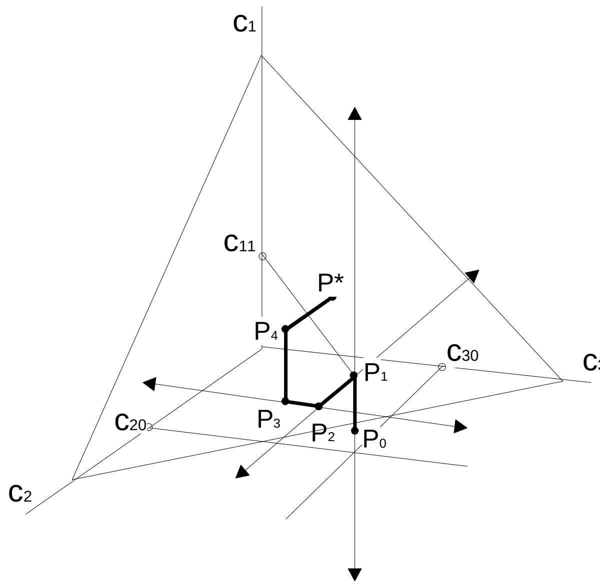


Fig.1 Percorso di minimizzazione per il caso tipico di 4 coloranti

Nel nostro caso la funzione F è data da $F = d(Q_0,Q)$, ove Q_0 e $Q \in$ allo spazio colore a scale uniformi reso metrico dalla distanza euclidea $d(\, . \, , \, . \,)$ e Q_0 è il punto che rappresenta il campione assegnato da ottenere, mentre $Q = Q(c_1, c_2, ... ,$

c_m) (m = 2, ..., 6) è il punto che rappresenta la formula realizzata con le concentrazioni c_i dei coloranti scelti.
Quindi

$$F = F(c_1, c_2, \ldots, c_m) = d(Q_0, Q(c_1, c_2, \ldots, c_m))$$

o meglio dato che deve essere $\Sigma_i\, c_i = 1$

$$F = f(c_1, c_2, \ldots, c_{m-1}) = F(c_1, c_2, \ldots, c_{m-1}, 1 - \Sigma_i\, c_i).$$

Il problema è quindi di minimizzare una funzione definita in R^{m-1} all'interno del solido definito da

$$c_1 + c_2 + \ldots + c_{m-1} = 1,\; c_i \geq 0.$$

Per m= 4 (caso tipico), si propone la rappresentazione grafica in Fig.1.

6. Primi risultati di formulazione

Per valutare il nuovo approccio algoritmico abbiamo utilizzato come campione di riferimento una selezione di 45 colori standard RAL che fossero sufficientemente rappresentativi dell'intero spazio del colore, con le relative prime formulazioni mediante la tecnica classica di Gall-Allen ottenute mediante un prodotto a diffusione commerciale. Come valutazione della precisione abbiamo utilizzato la distanza euclidea tra la rappresentazione teorica della miscela ottenuta e la lettura spettrofotometrica del campione da ottenere nello spazio metrico *uniforme* OSA-ucs (qui indicato con $\Delta E'$). Le formule ottenute con il prodotto commerciale presentano un valore medio di $\Delta E'$ di 1.125, variando in un intervallo da 0.3 a 2.5 rispetto a quelle da noi ottenute col nuovo algoritmo che hanno un valore medio di 0.547 e variano tra 0.2 e 1.3; le nuove valutazioni inoltre si sono dimostrate migliorative rispetto alle precedenti nel 99% dei casi. Per la valutazione della propagazione dell'errore, del solo nostro codice a causa della mancanza di dati su quello standard, abbiamo utilizzato il numero di cicli necessari per la convergenza che si è rivelato essere in media di 10 con estremi tra 1 e 22; risultato che abbiamo ritenuto molto soddisfacente.

7. L'incidenza dell'ordinamento

Per la natura stessa di questa classe di algoritmi (steepest descent) il risultato finale è influenzato dall'ordine con cui si scelgono gli assi per la costruzione del

percorso. In particolar modo nel nostro caso in cui la funzione *F* non è analiticamente semplice e in generale non è continua nemmeno nell'ordine 0.

Ciò in pratica significa che l'ordine di scelta dei pigmenti da usare per la formulazione può avere un'influenza notevole sul risultato finale. È necessario quindi valutare in che misura tale fatto agisce sulla bontà della soluzione e di conseguenza trovare una prassi operativa a basso costo computazionale per aggirare il problema.

Abbiamo perciò approntato uno schema di test volto ad individuare un criterio, con valenza più generale possibile, di priorità di percorso. Ciascuno standard di riferimento è stata riformulato con tutte le possibili permutazioni dei 4 pigmenti da utilizzare, ottenendo così 24 "ricette" per ogni campione, che abbiamo etichettato ciascuna con i corrispondenti ordinamenti rispetto a 4 ordinamenti fondamentali (per *Y* tristimolo, per *Y* e Hue, per $\Delta E'$ in OSA ucs e per ΔE angolare pesato con hue). D'altra parte, nell'ambito di ciascun gruppo di formulazioni, i valori di convergenza sono stati ripartiti in 7 classi distinte in ordine crescente peggiorativo (Fig. 2).

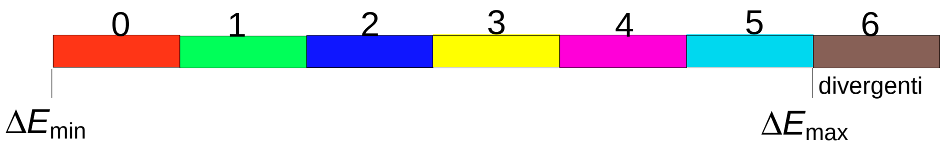


Fig. 2 Suddivisione in classi di convergenza all'interno dei gruppi di formulazioni

In tal modo abbiamo potuto studiare statisticamente il legame tra convergenza e ordine dei pigmenti (Fig.3). Dato che lo scopo principale è evitare la divergenza, corrispondente alla classe 6, e che le altre classi non sono molto distanti tra loro, abbiamo innanzitutto analizzato l'andamento della distribuzione delle frequenze per tale classe rispetto a ciascuno dei 4 tipi di ordinamento considerati, andamento che appare inoltre quello meglio definito. Questa prima analisi pare indicare nell'ordinamento per *Y* e Hue quello più favorevole (Fig.4), confermata anche dalla valutazione dei coefficienti di correlazione, tra i quali l'unico negativo è appunto quello relativo a tale ordinamento (al crescere delle permutazioni cala la classe di convergenza, cioè migliora la formula) ed in valore assoluto è maggiore degli altri rispettivamente del 33%, 50% e del 600%.

Per trovare conferma a quest'ipotesi abbiamo scambiato la dipendenza delle variabili analizzando l'andamento della distribuzione delle frequenze nelle 7 classi per ciascuna delle prime permutazioni, rilevando che in esse le probabilità di convergenza sono comprese tra il 98.6% e il 95.5% in ordine decrescente. Si può così affermare che ordinando in *Y* e Hue i pigmenti prima del calcolo si può confidare a più del 98% di ottenere una convergenza di classe 0, cioè la migliore.

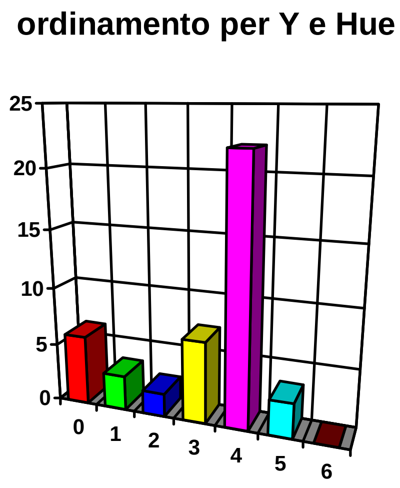


Fig. 3 Distribuzione delle frequenze dei vari tipi di convergenza suddivisi in 7 classi nel tipo di ordinamento dei coloranti che appare più favorevole

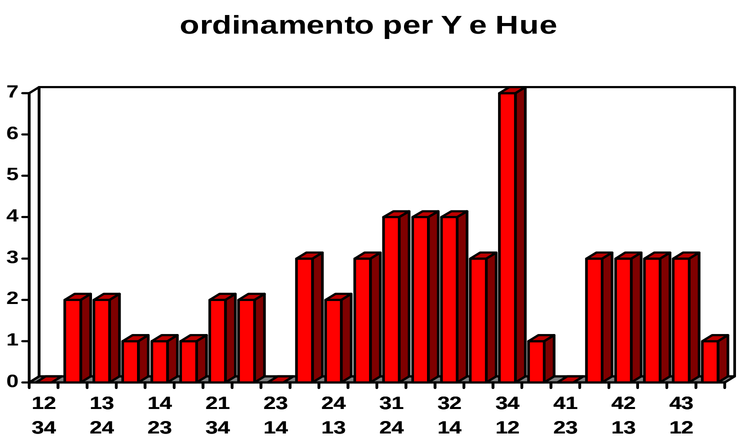


Fig. 4 Andamento delle frequenze di divergenza per il tipo di ordinamento dei coloranti che appare più favorevole

Misure di colore e accordo interstrumentale: rassegna ed analisi di studi comparativi

ANDREA RAGGI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE, UNIVERSITÀ "G. D'ANNUNZIO"
Viale Pindaro, 42 – 65127 Pescara, Tel. 085 4546416, Fax: 085 4549755
raggi@sci.unich.it

GIANCARLO BARBIROLI
DIPARTIMENTO DI DISCIPLINE ECONOMICO-AZIENDALI,
AREA: TECNOLOGIA E VALORIZZAZIONE DELLE RISORSE,
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA
Piazza Scaravilli, 2 – 40126 Bologna, Tel. 051 2098053, Fax: 051 222949
gbarbiroli@economia.unibo.it

1. Introduzione

Lo sviluppo, negli ultimi decenni, di strumentazioni per la misura del colore sempre più pratiche, versatili, veloci ed economicamente accessibili ha notevolmente incrementato, come è noto, l'interesse verso le caratteristiche cromatiche dei prodotti industriali, sia nell'ambito della ricerca e sviluppo, sia per finalità di controllo della qualità dei prodotti stessi.
D'altro canto, la dinamica tecnologica che ha interessato questo settore ha portato ad un'ampia diffusione di strumenti dotati, pur nel rispetto degli standard che negli anni sono stati definiti e formalizzati a livello internazionale, di caratteristiche tecniche e modalità operative differenti, generalmente all'origine di difformità nei risultati delle misure colorimetriche ottenute con strumenti diversi.
Il problema della comparabilità e compatibilità interstrumentale ha quindi accompagnato l'evoluzione tecnica della strumentazione stessa ed è stato affrontato a livello di indagine e di studio da vari ricercatori di diversi campi.
Lo scopo del presente contributo è quello di raccogliere ed analizzare la letteratura scientifica, per la verità non particolarmente abbondante, relativa a studi comparativi di strumenti colorimetrici, partendo dai lavori di ambito più limitato, in cui lo studio è stato ristretto ad un numero esiguo di strumenti, fino ad indagini più ampie e sistematiche che hanno coinvolto una gamma più ampia di strumenti e laboratori diversi.
L'obiettivo finale è quello di portare un contributo di sintesi dei risultati ad oggi raggiunti in questo campo di indagine, risultati, tra l'altro, a volte contrastanti e contraddittori nell'analisi dei dati quantitativi, e di concorrere a delineare le future necessità di approfondimento della ricerca.

2. Rassegna di studi comparativi

Una parte degli studi presenti in letteratura si basa su comparazioni limitate a pochi strumenti, generalmente effettuate a livello settoriale con impiego di campioni di prodotti specifici (spesso prodotti alimentari).
In Tabella 1 sono riportati in sintesi le modalità esecutive ed i principali risultati di alcuni studi analizzati tra quelli rientranti in questa categoria [1-4].

Tab. 1 – Descrizione sintetica delle modalità esecutive e dei risultati di alcuni studi di comparazione strumentale limitati ad un numero ristretto di strumenti

Autori	B.S. Buslig C.J. Wagner	G. Skrede T. Storebakken
Anno	1985	1986
Campioni utilizzati	21 campioni di succo d'arancia (fresco o da concentrato)	16 campioni di carne di salmone cruda, cotta e affumicata
strumenti comparati	5: • HunterLab D45D2 Citrus Colorimeter • HunterLab Labscan • Minolta Chroma Meter II • MacBeth Color Eye • Varian DMS-100 (10 combinazioni complessive strumento-modalità di calibrazione e misura)	2: • Minolta Chroma Meter (CR 100) • HunterLab Labscan II
Presentazione del campione	In provette di vetro (diametro: 1 pollice) previo adattamento degli strumenti. Cuvetta di vetro ottico a facce piane (cammino ottico: 1 cm) (sfondo bianco e nero)	
Calibrazione	Piastrella bianca Provetta standard arancio USDA 0J4	
Analisi e Risultati	Regressione multipla (variabili indip.: X, Y, Z; var. dip.: citrus color number) Coeff. di correlaz.: da 0, 978 a 0,995 (0,944 per misure in trasmissione con Varian DMS-100)	Coeff. di correlazione tra i due strumenti per L*, a*, b*: da 0,93 a 0,99
Commento degli Autori	Coeff. di correlaz. migliori in caso di calibrazione con provetta arancio. Coeff. di correlaz. migliori con cuvette. Risultati non soddisfacenti per le misure in trasmissione	Risultati dell'analisi di regressione: validi

Segue Tab. 1

Autori	P. Baardseth et al.	S. Porretta *et al*.
Anno	1988	1990
Campioni utilizzati	12 campioni tratti dall'Atlante NCS (rossi e gialli). Oltre 500 campioni di vari alimenti	2 passate di pomodoro
strumenti comparati	3: • Minolta Chroma Meter (CR 100 e CR 110) • HunterLab Labscan II	2: • Gardner XL 805 • HunterLab D25A
Calibrazione		Le misure dei campioni sono state ripetute usando ogni volta come riferimento una di 14 diverse piastrelle di ceramica (gamma cromatica tipica del pomodoro)
Analisi e Risultati	Coeff. di correlazione tra i due strumenti per L*, a*, b*: da 0,87 a 0,99 per i campioni alimentari; 0,99 per gli standard NCS	ANOVA e regressione lineare. Coeff. di correlazione tra i due strumenti per L, a_L, b_L, , a_L/b_L: da 0,77 a 0,94
Commento degli Autori	Risultati dell'analisi di regressione: validi	Piastrelle tutte ugualmente valide; ipotesi di uguaglianza tra i due metodi di misura non confermata

Altri studi pubblicati in letteratura si riferiscono a comparazioni estese a gruppi più ampi di strumenti, spesso con il coinvolgimento di laboratori diversi e con l'impiego di campioni standardizzati. Di seguito verranno analizzati alcuni tra i più significativi.

2.1 Studio collaborativo condotto dalla American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC - Palmetto Section)

Si tratta di uno studio che ha visto il coinvolgimento di 8 spettrofotometri, appartenenti a 4 modelli diversi, situati in 5 laboratori. Si sono scelti come campioni 8 cartoncini opachi Munsell neutri di Value da 2.5 a 9 [5].

Lo studio era mirato principalmente a determinare la precisione dei vari strumenti nel brevissimo, breve e medio termine ed aveva previsto un protocollo di misure molto rigoroso ed impegnativo (della durata di alcuni mesi). Nello specifico, i diversi laboratori hanno effettuato le misure secondo i seguenti protocolli, volti a determinare la precisione degli strumenti su archi temporali diversi:

1. Ripetibilità nel brevissimo termine: su ogni campione sono state effettuate 10 misure consecutive;
2. Ripetibilità intragiornaliera: su ogni campione sono state effettuate 10 diverse misure nello stesso giorno, a distanza di 40 minuti l'una dall'altra;

3. Ripetibilità nel breve termine (intergiornaliera): ogni campione è stato misurato una volta al giorno, per 10 giorni consecutivi;
4. Ripetibilità nel medio termine (intersettimanale): ogni campione è stato misurato una volta alla settimana, per 10 settimane consecutive.

Le misure sono state effettuate in modalità SPIN (componente speculare inclusa) ed i risultati sono stati espressi come valori CIELAB, illuminante D65, oss. std. 10°. L'analisi dei dati, trattandosi di campioni a cromaticità neutra, si è concentrata soprattutto sulla coordinata L*.

In Tabella 2 sono riassunti i principali indicatori statistici di variabilità (valor medio e deviazione standard) calcolati, per i diversi campioni e per i vari protocolli di misura, sui valori di L* ottenuti da tutti gli strumenti utilizzati. Come si evince facilmente dall'esame dei dati riportati, la variabilità tende ad aumentare al crescere di L* ma sembra non dipendere dai protocolli di misura (la variabilità nel breve e nel medio periodo tende a non modificarsi). Per valori bassi di L*, comunque, la comparabilità migliore si ottiene nel breve periodo.

Tab. 2 – Indicatori di variabilità statistica della coordinata L* per i diversi protocolli di misura

Value	Prot. di misura n. 1		Prot. di misura n. 2		Prot. di misura n. 3		Prot. di misura n. 4		Media generale	
	Media	Dev. std	Media	Dev. Std	Media	Dev. Std	Media	Dev. Std	Media	Dev. std
2.5	25.71	0.16	25.71	0.12	25.71	0.20	25.64	0.31	25.69	0.21
3.0	31.38	0.14	31.35	0.11	31.34	0.14	31.30	0.22	31.34	0.16
4.0	40.62	0.24	40.59	0.22	40.60	0.24	40.57	0.29	40.60	0.25
5.0	51.19	0.29	51.18	0.28	51.17	0.29	51.15	0.32	51.17	0.30
6.0	61.83	0.37	61.81	0.37	61.82	0.37	61.82	0.37	61.82	0.37
7.0	71.73	0.42	71.72	0.42	71.72	0.42	71.71	0.43	71.72	0.42
8.0	81.02	0.45	81.02	0.45	81.02	0.45	81.02	0.45	81.02	0.45
9.0	90.86	0.47	90.86	0.47	90.86	0.47	90.86	0.47	90.86	0.47

Fonte: [5]

Tab. 3 – Indicatori di variabilità statistica della coordinata L* su tutte le misure effettuate

Value	Strumento G		Media generale (tutti gli strumenti)		S_L - Soglia di percettibilità (unità CIELAB)
	Media	Dev Std	Media	Dev Std	
2.5	25.63	0.04	25.69	0.21	0.73
3.0	31.35	0.05	31.34	0.16	0.83
4.0	40.45	0.02	40.60	0.25	0.98
5.0	50.99	0.02	51.17	0.30	1.11
6.0	61.61	0.02	61.82	0.37	1.20
7.0	71.55	0.02	71.72	0.42	1.31
8.0	80.84	0.02	81.02	0.45	1.37
9.0	90.72	0.01	90.86	0.47	1.43

Fonte: [5]

Si conclude che la precisione dei singoli strumenti è buona, ma la loro comparabilità non è soddisfacente e tende a diminuire con stimoli neutri chiari (si veda anche la Tabella 3).

2.2 Studio collaborativo condotto dalla Torry Research Station

Uno studio collaborativo svolto nel 1987 sotto la guida della Torry Research Station di Aberdeen [6] ha visto il coinvolgimento di 15 diverse organizzazioni (in prevalenza laboratori di ricerca e di analisi in campo alimentare).

Per le misure si sono impiegati come campioni 9 standard fisici tratti dall'atlante del sistema svedese NCS (2 blu, 2 rossi, 2 verdi, 2 gialli, 1 grigio). Nella comparazione sono stati inizialmente coinvolti 18 diversi strumenti; per alcuni di questi strumenti le misure sono state ripetute con diverse modalità (componente speculare esclusa o inclusa, diverse aperture della porta di osservazione, campione osservato direttamente oppure attraverso un vetro, ecc.) ottenendo così 26 combinazioni complessive diverse strumento-modalità di misura.

La ripetibilità strumentale rilevata (misurata come media per ogni laboratorio delle deviazioni standard calcolate sulle tre repliche di ogni misura) varia da 0,011 a 0,095 per il ΔX, da 0,012 a 0,098 per il ΔY e da 0,013 a 0,155 per il ΔZ.

Per esaminare l'influenza delle diverse modalità di misura sui risultati, si sono calcolate le differenze di colore tra le misure in modalità alternative tra loro (ad esempio: componente speculare inclusa o esclusa, apertura grande o piccola, ecc.) e se ne è valutata la correlazione rispetto ai rispettivi valori medi (Figura 1).

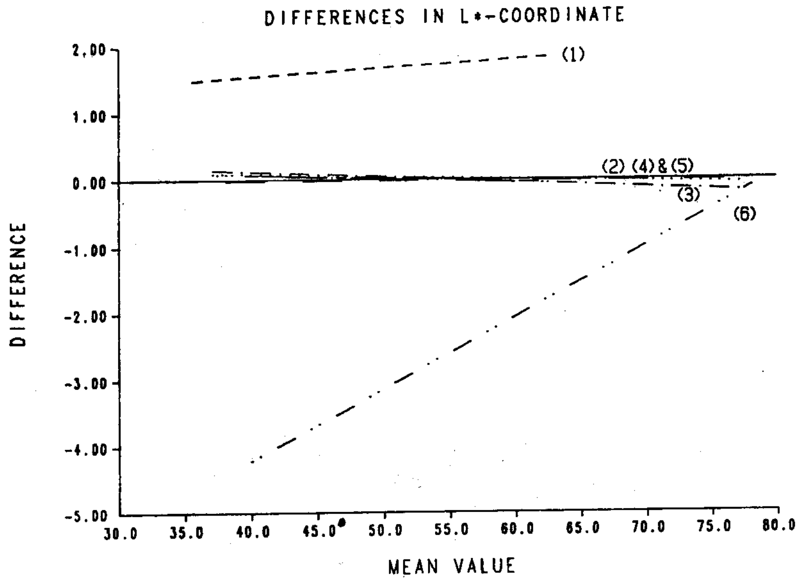
La modalità di misura che ha prodotto le differenze più marcate, correlate in modo evidente con il valor medio delle singole coordinate, è risultata essere l'inclusione o meno della componente speculare. L'osservazione del campione attraverso un vetro ha causato differenze rilevabili solo per la coordinata L*, praticamente indipendenti dal valore della coordinata stessa.

Al fine di limitare l'analisi comparativa alle sole misure effettuate in condizioni praticamente simili, sono state, quindi, escluse le misure effettuate con componente speculare inclusa (la comparazione finale ha quindi riguardato 18 diversi set di misure). Dopo questa esclusione, il range di ripetibilità strumentale (misurata come media per ogni laboratorio delle deviazioni standard calcolate sulle tre repliche di ogni misura) è migliorato per il ΔZ (0,011-0,099).

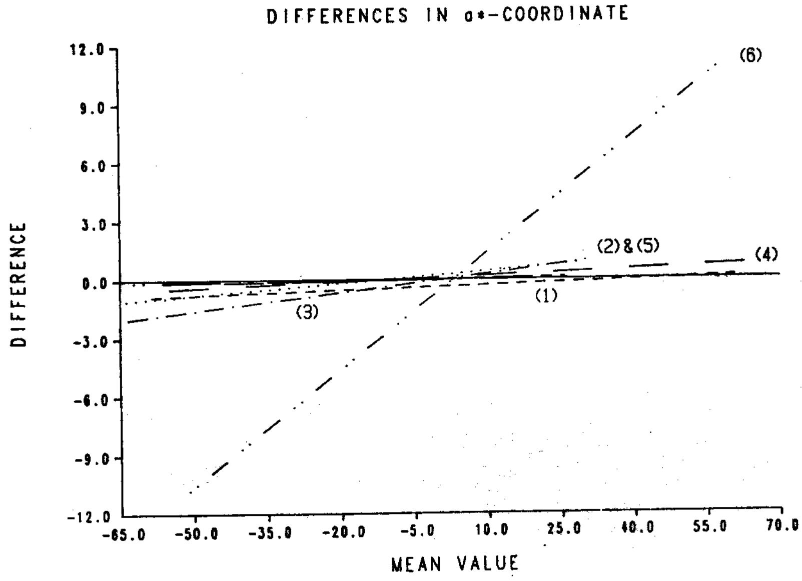
La variabilità non sembra dipendere dal valore medio delle singole coordinate (i coefficienti di variazione non sono uniformi). La deviazione standard media interlaboratorio è di un ordine di grandezza superiore a quella calcolata sulle misure ripetute (Tabella 4).

Dall'applicazione dell'analisi della varianza alle differenze di colore calcolate tra coppie di campioni della stessa tinta emerge, come atteso, che le deviazioni standard di differenze ottenute da laboratori diversi sono più basse rispetto a quelle calcolate sui valori assoluti. Inoltre, non sembra emergere alcuna evidente correlazione tra la deviazione standard ed il valore della singola coordinata (anche se la deviazione standard sembra decrescere al crescere di L* e di a* ed al

decrescere di b*, i campioni esaminati sono in numero troppo esiguo per trarre delle valide indicazioni generali).



(a)



(b)

Fig. 1 – Curve di regressione tra differenze di colore ottenute variando le modalità di misura ed i relativi valori medi. (a) ΔL^* vs L^*; (b) Δa^* vs a^*. *Legenda*: v. pag. seg.

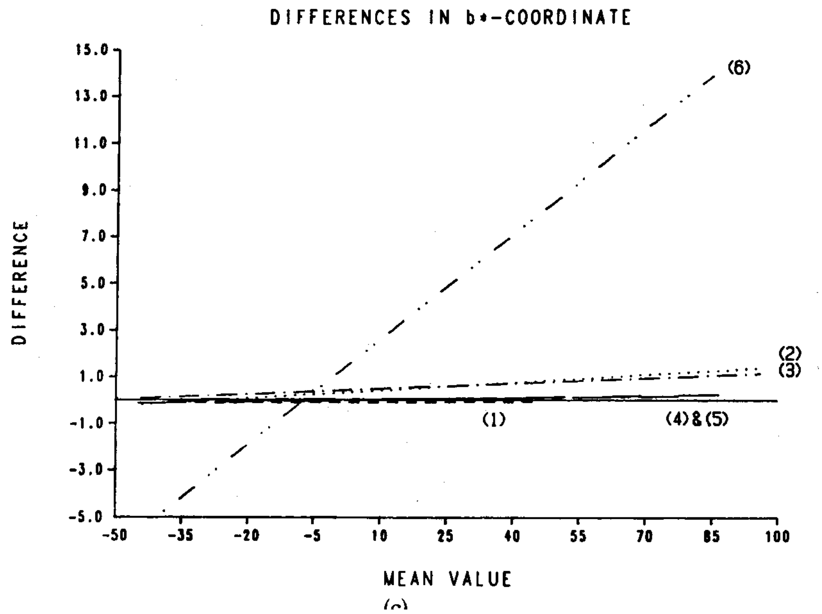


Fig. 1 (cont.) – (c) Δb* vs b*.
Legenda: (1) misura con vetro/senza vetro; (2) porta di osservaz. 50 mm/20 mm (illumin. diff.); (3) porta di oss. 20 mm, ill. diff./10 mm, ill. spot; (4) campione con sfondo bianco/ con sfondo grigio; (5) campione con sfondo bianco/ con sfondo nero; (6) componente speculare inclusa/esclusa (Fonte: [6])

Tab. 4 – Deviazioni standard delle coordinate CIELAB per i diversi campioni

Colore	Dev. Std. media intra-laboratorio				Dev. Std. media inter-laboratorio			
	ΔL*	***Δa****	***Δb****	***ΔE***	***ΔL****	***Δa****	***Δb****	***ΔE***
5500	0.036	0.113	0.036	0.123	0.55	0.41	0.17	0.71
2070-B	0.056	0.139	0.062	0.162	0.88	3.32	1.28	3.67
4040-B	0.059	0.065	0.038	0.096	0.53	1.37	0.73	1.64
3070-G	0.094	0.245	0.114	0.286	1.18	4.99	3.13	1.65
4040-G	0.059	0.098	0.069	0.133	0.53	1.25	0.93	6.00
1080-Y	0.060	0.177	0.243	0.307	0.41	1.65	3.95	1.89
3040-Y	0.036	0.051	1.030	1.032	0.40	0.95	1.59	4.30
1090-R	0.071	0.169	0.152	0.238	1.58	3.99	3.91	1.99
4040-R	0.054	0.127	0.061	0.151	0.82	1.69	0.67	5.81
Media				0.28				3.07

Fonte: [6]

2.3 Studio effettuato dall'Istituto di Merceologia dell'Università di Bologna

Nell'ambito di uno studio sperimentale comparativo da noi condotto nel 1993 [7] sono stati analizzati 11 diversi spettrofotometri impiegando come campioni per le misure 60 provini piani verniciati con 4 tinte base (rosso, giallo, verde, blu) miscelate con diverse percentuali di bianco e di nero. Le misure sono state effettuate seguendo le procedure operative normali di ogni strumento e per tutti gli

strumenti (eccetto due) i valori relativi ad ogni misura sono stati calcolati come media di 3 misure su punti diversi della superficie del campione. I valori misurati sono stati espressi come CIELAB, illuminante D65, oss. std. 10°.

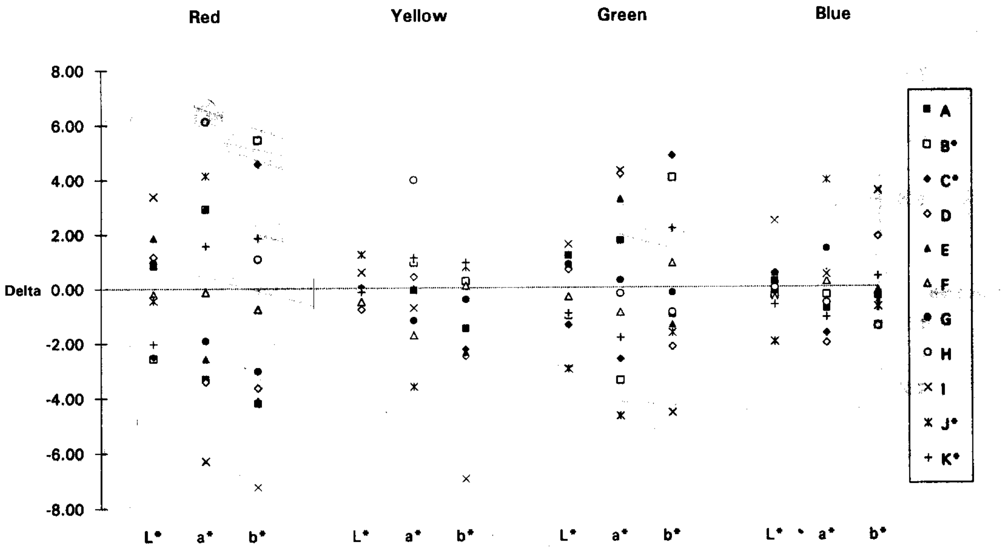


Fig. 2 – Differenze tra le coordinate CIELAB misurate per le quattro tinte base con i diversi strumenti ed i relativi valori medi

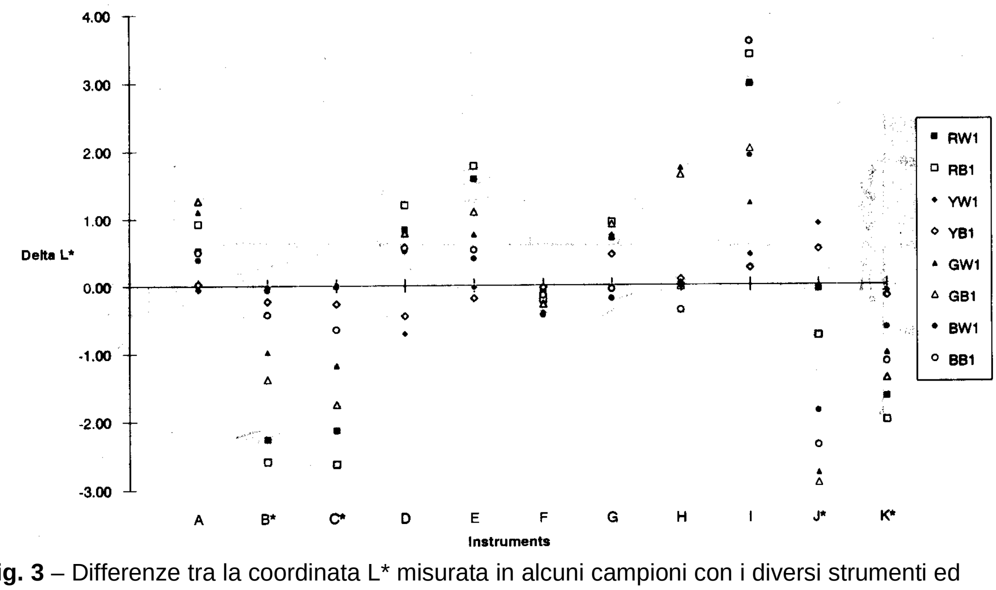


Fig. 3 – Differenze tra la coordinata L* misurata in alcuni campioni con i diversi strumenti ed i relativi valori medi

Su di un sottoinsieme dei campioni sono state replicate le misure per analizzare la ripetibilità, che è risultata essere buona (< 0,05 unità ΔE).
Allo scopo di analizzare la variabilità interstrumentale delle misure assolute, dopo aver determinato, per ogni campione, il valor medio delle coordinate CIELAB, si sono calcolati i ΔL*, Δa*, Δb* tra detti valori medi e le rispettive misure effettuate con i diversi strumenti (in Fig. 2 sono riportati i ΔL*, Δa*, Δb* relativi ai 4 campioni con le tinte base; in Fig. 3 sono riportati, per la solo coordinata L* e per ciascuno strumento analizzato, i delta rilevati per alcuni campioni selezionati).
Come atteso, i valori misurati dai diversi strumenti differiscono anche in modo significativo, in particolare per alcuni campioni. Le misure, inoltre, tendono a presentare un andamento analogo in base alla geometria degli strumenti, in particolare per quanto riguarda la coordinata L* (Fig. 3).
L'analisi comparativa è stata effettuata solo sulle differenze di colore. Dall'analisi di regressione effettuata tra coppie di strumenti sui valori di ΔE rilevati tra i diversi campioni e le corrispondenti tinte base si sono ottenuti coefficienti di correlazione generalmente buoni (Tab. 5). Per un'analisi più dettagliata dei risultati si rimanda al lavoro originale [7].

Tab. 5 – Coefficienti di correlazione calcolati sulle differenze di colore ΔE^*_{ab}

Campioni	Coefficienti di correlazione (r)		
	Min.	Max.	Media
Rosso-bianco	0.8700	0.9992	0.9573
Rosso-nero	0.9958	1.0000	0.9989
Giallo-bianco	0.6420	0.9987	0.9358
Giallo-nero	0.9979	1.0000	0.9995
Verde-bianco	0.9940	0.9998	0.9980
Verde-nero	0.9991	1.0000	0.9999
Blu-bianco	0.9994	1.0000	0.9998
Blu-nero	0.9995	1.0000	0.9999

Fonte: [7]

2.4. Studio effettuato dal National Physical Laboratory

Negli anni tra il 1993 ed il 1995 è stato condotto dal National Physical Laboratory britannico uno studio comparativo ad ampio spettro che ha coinvolto 24 organizzazioni diverse e una trentina di strumenti (spettrofotometri a geometria diffusa e 45/0, colorimetri tristimolo) [8]. Poiché alcuni strumenti sono stati utilizzati sia in modalità SPIN che SPEX, il numero complessivo di combinazioni testate è stato maggiore (circa 50).
Le misure sono state effettuate in condizioni di temperatura controllata (25 °C) impiegando come campioni 24 piastrelle ceramiche standard lucide e opache (comprendenti alcune coppie di colori metamerici). Gli standard utilizzati per la calibrazione dello strumento sono quelli propri dello strumento stesso.
Per quanto concerne la strumentazione a geometria diffusa, gli strumenti che hanno fornito i risultati migliori in termini di accordo con i valori di riferimento del NPL sono stati strumenti a doppio monocromatore parallelo. Per tali strumenti le

differenze, espresse come ΔE, rispetto ai valori NPL si sono mantenute entro un fattore 2 rispetto ai margini di incertezza degli stessi valori NPL.
Gli strumenti a monocromatore singolo, hanno fornito, per la maggior parte, valori di ΔE analoghi, o leggermente superiori, a quelli degli strumenti a doppio monocromatore, anche se in alcuni casi le differenze sono state distintamente più marcate. Alcuni strumenti hanno fornito differenze più marcate per alcune piastrelle; tale fenomeno è stato attribuito a errori nella scala delle lunghezze d'onda.
Gli strumenti a geometria 45/0 sono risultati meno accurati rispetto a quelli a geometria diffusa (in questa categoria non sono compresi strumenti a doppio monocromatore).
Infine, per quanto concerne i colorimetri, si è osservato che la comparazione delle misure in valore assoluto è poco opportuna per questa tipologia di strumenti: si tratta, infatti, di strumenti progettati per misurare differenze di colore. In generale l'accuratezza è risultata inferiore rispetto agli spettrofotometri (i colorimetri più accurati hanno registrato ΔE superiori di un fattore 4 rispetto ai migliori spettrofotometri).
Nella misura dei campioni metamerici, in generale i risultati (differenze di colore tra coppie di colori metamerici) ottenuti dai colorimetri non sono stati soddisfacenti, ad eccezione di uno strumento che ha fornito valori di ΔE con scostamenti rispetto ai corrispondenti valori NPL non superiori a 0,55 unità ΔE.
Gli Autori dello studio hanno concluso che non sia opportuno l'utilizzo di colorimetri per la misura di differenze di colore nel caso di stimoli metamerici, anche se non è opportuno generalizzare.
Inoltre hanno rilevato che, anche nel caso di strumenti con buone prestazioni, siamo appena al limite della soglia di percettibilità dell'occhio umano. L'occhio umano, infatti, è in grado di percepire differenze di colore fino a 0,5 unità CIELAB. Nessuno strumento, tra quelli esaminati, è riuscito a mantenere gli scostamenti rispetto ai valori NPL per tutti i campioni misurati al di sotto di tale limite. Poiché le aspettative di diversi utilizzatori di strumenti colorimetrici puntano ad una *capability* di 0,2 CIELAB, è lecito chiedersi se si tratti di un obiettivo ancora lontano da raggiungere.

3. Conclusioni

Dagli studi analizzati emerge chiaramente che la variabilità interstrumentale eccede di gran lunga quella intrastrumentale. Tra le cause principali di variabilità interstrumentale: scarsa preparazione degli operatori, impiego di standard bianchi diversi (può causare differenze fino a 0,5 CIELAB), condizioni di manutenzione dello strumento, modalità di presentazione del campione, diversa geometria di osservazione (SPEX, SPIN).
Data la generale sistematicità delle variazioni tra uno strumento e l'altro, derivando opportune equazioni di regressione è possibile stimare in modo soddisfacente i

valori di un certo strumento partendo dalle misure ottenute da un altro strumento. La precisione delle stime dipende, tra l'altro, dalle caratteristiche dei campioni (omogeneità).
La conclusione più ovvia è che, se si vuole garantire una certa comparabilità delle misure, si devono definire con particolare attenzione i sistemi di misura e standardizzare le metodiche.
Chiaramente le problematiche sono dipendenti anche dalle caratteristiche del campione sottoposto a misura, e quindi del prodotto oggetto di ricerca o di CQ: in questo contesto si parla di "contestualizzazione dei dati" (per esempio, nel caso di alimenti liquidi, la concentrazione – e nel caso di alimenti in polvere, la dimensione delle particelle – sono parametri che possono influire sulla variabilità delle misure).
Nell'esperimento di Kent e Smith [6], ad esempio, gli Autori hanno giudicato notevole l'accordo interstrumentale raggiunto, anche se migliorabile mediante una maggiore standardizzazione metodologica. Si sono anche evidenziate quali siano le modalità di misura che influiscono maggiormente sulla comparabilità delle misure stesse.
In conclusione, è opportuno ribadire che la diffusione delle pratiche colorimetriche dipende, oltre che chiaramente dalla disponibilità di strumenti accurati e precisi, dall'affermazione di una adeguata cultura metrologica, dalla preparazione e dalla sensibilità degli operatori.

Bibliografia

1. B.S. Buslig e C.J. Wagner, "Instrumental Measurement of Orange Juice Color", *Food Technology*, Sept 1985, pp. 95-97
2. G. Skrede e T. Storebakken, "Instrumental Colour Analysis of Farmed and Wild Atlantic Salmon when Raw, Baked and Smoked", *Aquaculture*, 53, 1986, pp. 279-286.
3. P. Baardseth, G. Skrede, T. Naes, M.S. Thomassen, A. Iversen e L. Kaaber, "A Comparison of CIE (1976) L*a*b* Values Obtained from Two Different Instruments on Several Food Commodities", *Journal of Food Science*, Vol. 53, no. 6, 1988, pp. 1737-1742.
4. S. Porretta, L. Sandei e C. Leoni, "Analytical and Statistical Comparison of Colour Parameters Measured in Tomato Products with the Hunter-Lab and Gardner Colorimeters", *Industria Conserve*, 65, 1990, pp. 17-19.
5. AATCC, Palmetto Section, "The Photometric Accuracy and Repeatability of Several Spectophotometers", *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 20, no. 12, 1988, pp.17-22.
6. M.Kent e G.L. Smith, "Collaborative Experiments in Colour Measurement", in: Jowitt, R. *et al.*, (eds), *Physical Properties of Foods* – 2, COST 90bis Final Seminar Proc., Elsevier Applied Science, London, 1987, pp. 251-275.

7. Raggi e G. Barbiroli, "Colour Difference Measurement: The Sensitivity of Various Instruments Compared", *Color Research and Application*, Vol. 18, no. 1, 1993, pp. 11-27
8. J.F. Verrill, P.J. Clarke, J. O'Halloran e P.C. Knee, "Intercomparison of Colour Measurements", NPL Report QU 113, June 1995.